

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

**Discipline : Energétique, Génie des Procédés
Formation Doctorale : Génie des Procédés
Ecole Doctorale : Sciences et Procédés Biologiques et industriels**

présentée et soutenue publiquement

par

WISUNTHORN PANSOOK Suwaluk

le 20 avril 2006

**ETUDE DE L'ELABORATION PAR SECHAGE CONTROLE ET DES PROPRIETES
FONCTIONNELLES DE FILMS A BASE DE LATEX NATUREL
D'HEVEA BRASILIENSIS**

JURY

M. ANDRIEU Julien	Professeur, Université Claude Bernard, Lyon I	Rapporteur
M. GANACHAUD François	Chargé de Recherche, CNRS-ENSCM	Rapporteur
M. DUPUY DE CRESCENZO Claude	Professeur Emérite, Université Montpellier II	Directeur de thèse
M. DESFOURS Jean-Pierre	Professeur, Université Montpellier II	Examineur
M. BONFILS Frédéric	Chercheur, CIRAD	Examineur
M. BOUYER Denis	Maître de Conférence, Université Montpellier II	Examineur
Mme. DANTERAVANICH Somtip	Assistant Professeur, Prince of Songkla University	Membre invité
Mme. POCHAT-BOHATIER Céline	Maître de Conférence, Université Montpellier II	Membre invité
M. PALU Serge	Chercheur, CIRAD	Membre invité

REMERCIEMENTS

Je commencerai par remercier l'Ambassade du Gouvernement de France en Thaïlande et l'Université Prince de Songkla en Thaïlande qui ont financé mes études durant ces années.

Ce travail s'est déroulé au sein du laboratoire de Génie des Procédés et Elaboration de Bioproduits à l'Université Montpellier II et au laboratoire de Chimie – Technologie Hévée au CIRAD de Montpellier. Je remercie Monsieur le Professeur Alain GRASMICK, directeur du Laboratoire de Génie des Procédés et Elaboration des Bioproduits (LGPEB UMR CIRAD-016) de l'Université Montpellier II et Monsieur Frédéric BONFILS pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie également Monsieur le Professeur Julien ANDRIEU de l'Université Claude Bernard (Lyon I) et Monsieur François GANACHAUD, chargé de recherche (CNRS-ENSCM) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail en prenant du temps sur leurs nombreux impératifs professionnels.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Assist. Prof. Sontip DANTEERAVANICH de l'Université Prince de Songkla et Monsieur Serge PALU, chargé de recherche au CIRAD de Montpellier, pour avoir participé au jury.

J'adresse ma profonde gratitude à Madame Corine GERARDIN, chargé de recherche au laboratoire Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (CNRS-ENSCM), pour ses nombreux conseils sur les mesures réalisées en granulométrie, à Monsieur André DERATANI, directeur de recherche à l'Institut Européen des Membranes à Montpellier, pour les expériences de perméabilité, à Monsieur Michel RAMONDA, Ingénieur de recherche au service de microscopie à champ proche, Université Montpellier II, pour les analyses par AFM et à Monsieur Eric BECHE, Ingénieur de recherche au Centre du Four Solaire Félix TROMBE (Odeillo), CNRS, pour les analyses par XPS.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Claude DUPUY de CRESCENZO du laboratoire LGPEB pour m'avoir dirigée durant ces années de recherche, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son soutien dans les moments difficiles et surtout pour sa sympathie. Il m'a permis d'apprendre de nombreux aspects sur les relations universitaires franco-thaïlandaises. Je vous remercie du fond du cœur.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Pierre DESFOURS du laboratoire LGPEB pour avoir travaillé avec moi sur les analyses AFM.

Je tiens à souligner l'accompagnement privilégié dont j'ai bénéficié au cours des ces années. Céline POCHAT-BOHATIER et Denis BOUYER, maîtres de conférences au laboratoire LGPEB et Frédéric BONFILS, chargé de recherche au CIRAD de Montpellier, je vous remercie. D'abord pour votre participation dans la direction de cette thèse et pour votre soutien permanent dans une approche scientifique toujours critique et pédagogique, pour votre participation lors de la correction de ma thèse et pour votre gentillesse, votre sourire, votre bonne humeur et tous ces moments de travail partagés. Je ne vous oublierai jamais.

Je voudrais aussi remercier Jean-Michel MEOT, chargé de recherche au CIRAD de Montpellier pour tous les bons conseils qu'il m'a donné ainsi que pour m'avoir guidé dans toutes mes démarches administratives au CIRAD.

Je voudrais également saluer toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au cours de ces années :

Au Laboratoire Génie des Procédés, je ne peux oublier Madame Françoise PERSIN, la mamie de Thomas, qui m'a toujours encouragée en passant par les photos de son petit fils avec en plus ses conseils avisés et ses discussions sur « les choses de la vie ». Merci aussi à Christelle, M. Coma, Thierry, Marc et Roland (un merci plus particulier à Fabienne, qui était mon professeur de français au début de ces années). Je remercie aussi tous les ATER, thésards et stagiaires, spécialement Carine, Sophie et Jorge, qui ont partagé le bureau, et plus encore, pour la dernière ligne droite de ma rédaction. Leur présence et leur sourire m'ont fait du bien dans ce bureau glacial au fond du couloir. Une pensée bien sur aussi à P'Nok pour son aide depuis je suis arrivée, Graziella, Lucie, Francesca, Baha, Karine, P'Mam, Yui, Yui (Watsa), Julio, Eric, Christobal, Léo, P'Tor et Sun qui ont largement contribué à cette très bonne ambiance.

Au Laboratoire de Chimie – Technologie Hévée (CIRAD) : Christine, Chantal, et Laurent, pour l'accueil, la bonne humeur et leur appui tant scientifique que logistique pendant tout mon séjour dans ce laboratoire. Je remercie tout particulièrement Eugène, qui m'a beaucoup aidé au travail et m'a conseillé sur la vie en France.

Merci à mes amis français : Salah qui m'a appris les expériences de perméabilité, Cathy, Jocelyne, David et Natael qui sont toujours gentils et pleins de bons souvenirs. Je ne pourrai pas oublier de remercier aussi mes amis thaïlandais à Montpellier (P'Aei, Noie, Yong,

May, Ton, Jan, Kuuu, P'Tiam, P'Rat, Kate, Sof, Bua, Famille de Meaungdee, P'Lee, P'Aoy, P'Koy, Gluay, P'Bud, P'Mod, Bee+, F, Nhing, Meaw, Por, Rit, M, Dean et les autres) qui m'ont aidé et partagé la vie ensemble pendant ces années et merci du fond du cœur pour le repas de ma soutenance, vos plats étaient tous magnifiques. Je remercie aussi mes amis en Thaïlande qui m'ont encouragée pendant mes études.

Je ne peux pas non plus oublier les enfants des personnels de notre laboratoire : Elodie, Olivier, Axel et Thomas, votre bonheur m'a encouragé à travailler. Merci à vous.

Vous êtes tellement nombreux à avoir un moment ou à un autre été disponibles pour moi que je pourrai écrire une thèse de remerciements. Que ceux que j'ai pu oublier ne m'en tiennent pas rigueur.

Mes remerciements ne seraient pas complets si je ne citais pas mes parents, mes sœurs, mes frères, mes neveux, ma belle-mère et mes belles-sœurs, qui m'ont soutenu, à des milliers de kilomètres durant ces longues années d'expatriation.

Enfin, à mon mari : Joe qui est toujours avec moi pour m'aider, m'encourager, me conseiller et etc..., sans toi peut être rien n'aurait été possible.

« Vous étiez toujours là pour répondre à toutes mes questions. Si cette thèse s'est déroulée dans de si bonnes conditions c'est bien grâce à vous tous »



SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIE

1. LATEX DE CAOUTCHOUC NATUREL.....	7
1.1. Aspects historiques et socio-économiques.....	7
1.2. La saignée.....	8
1.3. Composition globale du latex.....	9
1.4. Structure du poly(<i>cis</i> -1,4-isoprène)	11
1.5. Particules de caoutchouc.....	11
1.5.1. Morphologie.....	12
1.5.2. Taille.....	12
1.6. Chaîne d'élaboration industrielle.....	13
1.6.1. Stabilisation et concentration.....	14
1.6.2. Maturation du latex concentré.....	14
1.6.3. Formulation.....	15
1.6.3.1. <i>Stabilisation des mélanges de trempage</i>	15
1.6.3.2. <i>Agent de vulcanisation</i>	16
1.6.3.3. <i>Autres ingrédients</i>	17
1.6.4. Fabrication d'articles par trempage.....	17
1.6.4.1. <i>Procédures de trempage</i>	18
1.6.4.2. <i>Séchage et vulcanisation</i>	19
1.6.4.3. <i>Etapes finales</i>	19
2. ELABORATION DES FILMS.....	20
3. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES FILMS.....	35
3.1. Propriétés mécaniques.....	35
3.1.1. Théorie classique ou statistique de l'élasticité : Modèles moléculaires aux faibles déformations ($\lambda < 3$)	37
3.1.2. Modèle phénoménologique de Mooney – Rivlin.....	40
3.2. Transfert de matière dans un film dense.....	41

3.2.1. Théorie du transfert de matière dans un film dense.....	41
3.2.1.1. Modèle de solubilisation-diffusion.....	41
3.2.1.2. Expression des flux [Wijmans et Baker, 1995]	43
3.2.2. Influence des paramètres physio-chimiques.....	46
3.2.2.1. Nature du polymère.....	46
3.2.2.2. Nature du perméat.....	48

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

1. ECHANTILLONS ET ANALYSES ELEMENTAIRES.....	51
1.1. Nature des latex étudiés.....	51
1.1.1. Latex synthétiques.....	51
1.1.2. Latex naturels.....	51
1.2. Analyses élémentaires.....	51
1.2.1. Détermination de la teneur totale en solide dans le latex (<i>Total Solid Content : TSC</i>) selon la norme ISO 124.....	51
1.2.2. Détermination de la teneur en caoutchouc sec dans le latex (<i>Dry Rubber Content : DRC</i>) selon la norme ISO 126.....	52
1.2.3. Dosage de l'azote.....	52
1.2.4. Dosage de l'ammoniaque contenu dans la suspension de latex des champs brut.....	53
1.2.5. Analyses chimiques par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA)	54
1.2.6. Analyse de la structure macromoléculaire.....	55
1.2.6.1. Détermination de la quantité de macrogel.....	55
1.2.6.2. Détermination des masses molaires et de la quantité de microgel.....	55
2. CARACTERISATION DES SUSPENSIONS (GRANULOMETRIE)	58
2.1. Préparation des échantillons.....	58
2.1.1. Microscopie électronique à transmission (MET)	59
2.1.2. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)	61
3. PREPARATION DES LATEX A ETUDIER.....	64
3.1. Préparation du latex des champs à DRC 25%.....	65

3.2. Latex des champs non lavé (LCNL)	66
3.3. Les fractions 1 (crème) et 2 (skim)	66
4. PREPARATION DES LATEX FORMULES POUR LA VULCANISATION.....	68
4.1. Préparation de la formule maître.....	69
4.2. Formulation du latex.....	69
5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR LA PREPARATION DES FILMS.....	70
5.1. Séchoir de séchage.....	70
5.2. Elaboration du film.....	72
5.3. Vulcanisation du film.....	73
6. CARACTERISATION DES FILMS PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....	74
6.1. Principe de l'analyse.....	74
6.2. Principe du dispositif expérimental.....	74
6.3. Les forces d'interaction.....	76
6.4. Les modes de fonctionnement de l'AFM.....	77
6.4.1. Les courbes d'approche-retrait.....	77
6.4.2. Le mode contact.....	79
6.4.3. Le mode non-contact.....	79
6.4.4. Le mode contact intermittent.....	80
6.5. Application de l'AFM aux études nanotribologiques.....	80
6.5.1. La notion d'adhésion.....	81
6.5.2. La friction.....	82
6.5.3. Préparation des échantillons.....	83
7. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES FILMS.....	84
7.1. Essais de traction sur films vulcanisés selon la norme ASTM D412.....	84
7.2. Perméation aux liquides.....	84
7.2.1. Molécule étudiée.....	84
7.2.2. Préparation des films de latex.....	85
7.2.3. Méthode de détection.....	86
7.2.4. Banc de perméabilité.....	87

CHAPITRE III : ELABORATION DES FILMS A BASE DE LATEX NATUREL

1. CARACTERISATION DES SUSPENSIONS.....	90
1.1. Validation des techniques de mesure	93
1.1.1. Etalons monomodaux.....	93
1.1.2. Etalons multimodaux.....	96
1.1.2.1. DDL monoangle de détection.....	97
1.1.2.2. DDL multiangle de détection.....	99
1.2. Résultats et discussion.....	103
2. CARACTERISATION CHIMIQUE ET MACROMOLECULAIRE DES FILMS...109	
2.1. Analyses chimiques par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA)	109
2.1.1. Influence du fractionnement.....	109
2.1.2. Influence du lavage.....	112
2.2. Structure macromoléculaire.....	114
3. ELABORATION DES FILMS DE LATEX PAR SECHAGE.....116	
3.1. Films vulcanisés.....	118
3.2. Films non-vulcanisés.....	128
3.3. Influence de la nature du latex et de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage.....	133
3.3.1. Influence de la nature du latex	133
3.3.2. Influence de l'humidité relative.....	139
3.4. Modélisation des cinétiques de séchage.....	148

CHAPITRE IV : PROPRIETES DES FILMS

1. CARACTERISATION DES FILMS PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....	164
1.1. Latex synthétiques de polystyrène.....	164
1.2. Latex naturels	168
1.2.1. Films non-vulcanisés.....	168
1.2.2. Films vulcanisés.....	170

2. PROPRIETES FONCTIONELLES DES FILMS.....	174
2.1. Propriétés mécaniques.....	175
2.1.1. Module rupture et déformation maximale à la rupture.....	176
2.1.2. Modélisation des courbes de traction.....	177
2.2. Propriétés de perméation des films de latex.....	180
2.2.1 Détermination du coefficient de perméabilité.....	180
2.2.2. Résultats.....	183
2.2.3. Discussion.....	186
3. CONCLUSION.....	188
CONCLUSION.....	190
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	196
ANNEXE.....	I

ABREVIATIONS ET NOMENCLATURE UTILISEES

□ Abréviations utilisées

AFM	Microscopie à force atomique (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
DDL	Diffusion de la lumière
DRC	Teneur en caoutchouc sec (<i>Dry Rubber Content</i>)
HR	Humidité relative
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MFFT	Température minimale de formation (Minimum film formation temperature)
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
TSC	Teneur totale en solide (<i>Total solid content</i>)
HA	<i>High ammonia</i>
LA	<i>Low ammonia</i>

□ Nomenclature utilisée :

J	Flux d'eau
K_p	Coefficient de transfert local de matière
$P_{\text{interface}}$	Pression de vapeur de l'eau à l'interface du film
$P_{\text{réacteur}}$	Pression de vapeur de l'eau dans le réacteur
η	Viscosité du liquide (Pa.s)
C_p	Chaleur massique isobar (J/kg.K)
K	Conductivité thermique (W/m.K)
ρl	Masse volumique du liquide (kg/m ³)
L	Epaisseur du film (m)
θ	Angle de coalescence
γ	Tension de surface (N/m)
η	Viscosité dynamique du polymère (Pa.s)
σ	Contrainte ou force par unité de surface (unité : Pa = N/m ²)
σ_{red}	Contrainte réduite
S_0	Section ou surface initiale sur laquelle s'applique la force (m ²)
λ	Taux d'extension
ξ	Concentration de chemin indépendant (mol/m ³)

ν	Concentration molaire en chaîne élastique par unité de volume (mol/m ³)
Φ	Valence du nœud
$\frac{d\mu_i}{dx}$	Gradient de son potentiel chimique
L_i	Coefficient de proportionnalité, pas nécessairement constant
C_i	Concentration molaire du composé i (mol/m ³)
γ_i	Coefficient d'activité de i
p	Pression (Pa)
ν_i	Volume molaire de i (m ³ /kmol)
D_i	Coefficient de diffusion (m ² /J)
$C_{i,amont (m)}$	Concentration du composé i dans la membrane au contact du compartiment amont (kmol/m ³)
$C_{i,aval (m)}$	Concentration du composé i dans la membrane au contact du compartiment aval (kmol/m ³)
K_i	Coefficient de sorption du composé i dans la membrane
P_i	Coefficient de perméabilité ou diffusivité effective (m ² /s)
A	Absorbance
ε	Coefficient d'extinction molaire
l	Longueur de la cellule de mesure (cm)
C	Concentration en g/L de la solution
$m_{\mu g}$	Masse du microgel (kg)
m_{sol}	Masse de caoutchouc dans la solution (kg)
X_{inj}	Fraction de la phase du microgel (%)
m_{MG}	Masse du macrogel (kg)
$[C]_s$	Concentration de la solution diluée (kmol/m ³)
$[C]_{inj}$	Concentration de la solution diluée et filtrée (pour injection en SEC) (kmol/m ³)
$d(H)$	Diamètre hydrodynamique de particule (m)
k	Constante de Boltzmann
T	Température absolue (K)
$p_{T_{Rs}}^{sat}$	Pression de vapeur saturante de l'eau à la température régnant dans le séchoir
$p_{T_{Ce}}^{sat}$	Pression de vapeur saturante de l'eau à cette température (Pa)
X	Teneur en matière base sèche (kg/kg)

p_i	Pression partielle de l'eau à l'interface entre le film et l'atmosphère du réacteur (Pa)
p_e	Pression partielle de l'eau dans le réacteur (Pa)
A	Surface d'échange (m^2)
P_s	Pression de vapeur saturante (Pa)
α	Diffusivité thermique du milieu (m^2/s)
ϕ_{vol}	Fraction volumique de l'eau dans le milieu
h	Coefficient de transfert de chaleur ($J/ m^2.s.^{\circ}K$)
L_v	Enthalpie de vaporisation de l'eau à 40°C (J/kg)
V_{latex}	Volume total des particules de latex, constant au cours du séchage (m^3)
Q_{vol}	Débit volumique traversant le réacteur (l/min)
λ	Conductivité thermique de l'air à 40°C (W/m.K)
Pr	Nombre de Prandtl de l'air à 40°C

LISTS DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I-1 :	Récolte du latex dans une tasse après la saignée.....	9
Figure I-2 :	Fractions du latex d' <i>hévéa brasiliensis</i> obtenues par centrifugation.....	10
Figure I-3 :	Structure chimique du poly(cis-1,4-isoprène).....	10
Figure I-4 :	Principaux produits obtenus à partir du latex concentré (1996 en %) [Natuurrubber 17, 2000].....	13
Figure I-5 :	Représentation schématique de l'agencement d'une installation de trempage.....	17
Figure I-6 :	Formation d'un film de latex.....	21
Figure I-7 :	Modèle de Croll.....	24
Figure I-8 :	Séchage d'une dispersion de latex (modèle Winnik).....	27
Figure I-9 :	Coalescence de sphères causée par la tension interfaciale particule-air.....	29
Figure I-10 :	Coalescence de sphères causée par les forces capillaires.....	30
Figure I-11 :	Courbe de traction type pour une éprouvette obtenue à partir d'un gant en latex naturel.....	36
Figure I-12 :	Evolution de la contrainte réduite (σ_{red}) en fonction de l'inverse du taux de d'extension.....	40
Figure I-13 :	Profil de concentration au sein d'un film dense en régime stationnaire.....	42

CHAPITRE II

Figure II-1 :	Dosage d'une solution de latex ($V = 0,994$ mL) stabilisée par une solution de par HCl 0,1 M.....	53
Figure II-2 :	Processus de préparation des échantillons.....	65
Figure II-3 :	Banc d'élaboration à température et humidité contrôlées : (A) cartouche filtrante, (B) manomètre détendeur, (C) débitmètre, (D) colonne de Driérite, (E) colonne d'eau et (F) séchoir de séchage.....	70
Figure II-4 :	Schéma de principe de l'AFM.....	75
Figure II-5 :	Courbes d'approche-retrait A : Allure typique sur une surface dure à l'air, B : Représentation schématique.....	78
Figure II-6 :	Représentation schématique du ménisque d'eau sur une pointe d'AFM.....	81
Figure II-7 :	Mesures de frottement.....	82
Figure II-8 :	Mesure expérimentale de la force de friction.....	83
Figure II-9 :	Dispositif utilisé pour les essais de traction.....	84

Figure II-10 : Courbe de calibration pour l'acétone	87
Figure II-11 : Banc de perméabilité (IEM, Montpellier, France).....	88

CHAPITRE III

Figure III-1 : Images MET des étalons de polystyrène.....	94
Figure III-2 : Diamètre moyen des particules de polystyrène en fonction de l'instrument de mesure considéré.....	94
Figure III-3 : Distribution granulométrique des étalons de polystyrène pour chaque instrument de mesure et différents algorithmes.....	95
Figure III-4 : Distributions granulométriques des mélanges d'étalons standard.....	98
Figure III-5 : Influence de l'algorithme sur la distribution granulométrique d'un mélange d'étalons de polystyrène : Autosizer 4800 (angle 90°).....	101
Figure III-6 : Influence de l'angle de détection sur la distribution granulométrique d'un mélange d'étalons de polystyrène : Autosizer 4800 (algorithme NNLS).....	102
Figure III-7 : Images MET des différentes fractions du latex naturel.....	104
Figure III-8 : Distribution granulométrique des différentes fractions du latex naturel.....	107
Figure III-9 : Décomposition des pics de photoélectrons C 1s pour les films issus des fractions LC, F1 et F2.....	111
Figure III-10 : Décomposition des pics de photoélectrons C 1s pour les films issus des fractions LC, LC_L et LC_LT.....	113
Figure III-11 : Distribution des masses molaires pour les films issus des différentes fractions testées.....	116
Figure III-12 : Evolution de la perte en eau cumulée au cours du temps.....	119
Figure III-13 : Evolution de la teneur en eau en fonction du temps pour les différentes fractions.....	120
Figure III-14 : Evolution du flux d'évaporation au cours du temps.....	121
Figure III-15 : Evolution du flux d'évaporation en fonction de la teneur en eau.....	126
Figure III-16 : Evolution du flux d'évaporation ramenée à la fraction volumique en eau en fonction de la teneur en eau.....	127
Figure III-17 : Evolution de la perte en eau cumulée au cours du temps.....	129
Figure III-18 : Evolution de la teneur en matières volatiles en fonction du temps.....	130
Figure III-19 : Comparaison des flux d'évaporation entre les films vulcanisés et non-vulcanisés.....	131
Figure III-20 : Evolution du flux d'eau ramené à la fraction volumique en eau en fonction de la teneur en eau – HR = 70%, T = 40°C.....	132

Figure III-21 : Evolution de la perte en eau (a) et de la teneur en eau (b) pour le latex des champs, le BA et le BS, HR = 70%, T = 40°C.....	135
Figure III-22 : Evolution du flux d'évaporation au cours du temps pour le latex naturel, le BA et le BS – HR = 70%, T = 40°C.....	136
Figure III-23 : Evolution du flux d'évaporation ramené à la fraction volumique en eau au cours du temps pour les trois types de latex – HR = 70%, T = 40°C.....	138
Figure III-24 : Evolution du flux d'eau et du flux d'eau ramené à la fraction volumique en eau en fonction de la teneur en eau – HR = 70%, T = 40°C.....	139
Figure III-25 : Comportement au séchage des trois types de latex (naturel, BA et BS) pour une humidité relative égale à 50%, T = 40°C.....	140
Figure III-26 : Comportement au séchage des trois types de latex (naturel, BA et BS) pour une humidité relative égale à 0%, T = 40°C.....	141
Figure III-27 : Comparaison des flux d'évaporation ramenés à la fraction volumique en eau pour une humidité relative égale à 50% (a) et 0% (b), T = 40°C	142
Figure III-28 : Influence de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage des films à base de latex BS (T = 40°C).....	144
Figure III-29 : Influence de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage des films à base de latex BA (T = 40°C).....	145
Figure III-30 : Influence de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage des films à base de latex des champs (naturel) (T = 40°C).....	146
Figure III-31 : Représentation schématique du film pour la simulation numérique.....	152
Figure III-32 : Evolution de la perte en eau au cours du temps – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g (T = 40°C).....	155
Figure III-33 : Evolution de la teneur en eau au cours du temps – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g (T = 40°C).....	155
Figure III-34 : Evolution du flux d'évaporation au cours du temps – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g (T = 40°C).....	156
Figure III-35 : Evolution du flux d'évaporation en fonction de la teneur en eau – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g (T = 40°C).....	157
Figure III-36 : Cinétiques de séchage simulées avec une fluctuation de température dans le séchoir (T = 40°C) – évolution du flux d'évaporation en fonction du temps – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g.....	158
Figure III-37 : Cinétiques de séchage simulées avec une fluctuation de température dans le séchoir (T = 40°C) – évolution du flux d'évaporation en fonction de la teneur en eau – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g.....	159
Figure III-38 : Cinétiques de séchage simulées avec une fluctuation de température dans le séchoir (T = 40°C) – latex BS – TSC initiale = 0,2 g/g.....	160
Figure III-39 : Cinétiques de séchage simulées avec une fluctuation de température dans le séchoir (T = 40°C) – latex BA – TSC initiale = 0,2 g/g.....	161

CHAPITRE IV

Figure IV-1 : Surface de latex polystyrène caractérisée par AFM.....	164
Figure IV-2 : Surface des mélanges de polystyrène caractérisée par AFM.....	165
Figure IV-3 : Analyse schématique de l'évolution de la rugosité du film en fonction de la température.....	167
Figure IV-4 : Film de polystyrène laissé (a) 6 heures et (b) 72 heures à l'étuve 140°C.....	167
Figure IV-5 : Surface des films non-vulcanisés caractérisés par AFM : LCNL (a) et (b), F1_1C (c) et (d), F1_2C (e) et (f), F2_2C (g) et (h), F1F2_2C (i) et (j).....	169
Figure IV-6 : Surface des films vulcanisés caractérisés par AFM : LCNL (a) et (b), F1_1C (c) et (d), F1_2C (e) et (f), F2_2C (g) et (h), F1F2_2C (i) et (j).....	171
Figure IV-7 : Courbes de traction obtenues pour le latex des champs non lavé (LCNL).....	175
Figure IV-8 : Module et déformation à la rupture pour les films issus des différentes fractions testées.....	176
Figure IV-9 : Evolution de la contrainte réduite (σ_{red}) en fonction de $1/\lambda$ pour LCNL.....	177
Figure IV-10 : Module de Young (E) (a) et concentration molaire en chaînes élastiques par unité de volume (ν) (b) pour les films issus des différentes fractions testées.....	178
Figure IV-11 : Coefficient C_1 et C_2 donnés par le modèle de Mooney-Rivlin pour les films issus des différentes fractions testées.....	179
Figure IV-12 : Observation de la coupe transversale d'un film de latex au microscope électronique à balayage (LCNL).....	180
Figure IV-13 : Détermination du coefficient de perméabilité à l'acétone dans l'eau des gants en latex naturel fabriqués industriellement (Safeskin).....	182
Figure IV-14 : Evolution de la quantité d'acétone au cours du temps dans le compartiment aval.....	184

LISTS DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Composition du latex des champs frais.....	10
Tableau I-2 : Taille de particules de polyisoprène dans le latex des champs.....	12
Tableau I-3 : Formulation pour trempage avec coagulant pour gants de ménage et de chirurgical.....	16
Tableau II-1 : Caractéristiques des étalons de latex de polystyrène (Polysciences, Inc.).....	51
Tableau II-2 : Condition d'analyses.....	64
Tableau II-3 : Formulation de vulcanisation pour le latex naturel.....	68
Tableau II-4 : Proportions des différents agents de vulcanisation pour la formule maître.....	69
Tableau II-5 : Propriétés de l'acétone.....	85
Tableau III-1: Description des échantillons.....	115
Tableau III-2 :Masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w), taux de gel et de protéines pour les films issus des différentes fractions testées.....	115
Tableau IV-1 :Description des films.....	174
Tableau IV-2 :Modules et déformations à la rupture pour les films issus des fractions testées.....	176
Tableau IV-3 :Taux de perméation de l'acétone dans l'eau des films de latex naturel.....	185
Tableau IV-4 :Coefficient de perméabilité de l'acétone dans l'eau des films de latex étudiés.....	186

INTRODUCTION

Introduction

L'hévéaculture concerne 30 millions de personnes en Thaïlande et 10% de sa population en vit directement ou indirectement. En effet, depuis 1991, la Thaïlande est le premier producteur mondial de latex naturel avec 3 millions de tonnes de caoutchouc naturel par an [IRSG, 2004].

Le latex naturel est récolté sur l'Hévéa par saignée, et subit ensuite une filière de transformation en vue de son utilisation industrielle. La filière relative au **caoutchouc sec** comprend la fabrication de feuilles et de granules compacts ; le latex est directement coagulé à l'aide d'acide pour former des balles de caoutchouc qui seront retravaillées ultérieurement. Les débouchés du caoutchouc sec sont multiples (tuyaux, pompes,...), mais sa principale utilisation se situe à 80 % dans l'industrie pneumatique (automobile, camion, avion). La filière relative au **latex centrifugé** permet de concentrer le latex naturel par centrifugation jusqu'à des teneurs en solide de l'ordre de 60%. Ce latex concentré sert alors essentiellement à la production de films minces tels que les gants et les préservatifs. La part relative du latex centrifugé s'élève à environ 12% de la production annuelle de latex en Thaïlande.

Cette opération de centrifugation utilisée pour concentrer le latex naturel conduit à la formation de deux fractions. La fraction **crème** contient 90 % du caoutchouc total et constitue le latex centrifugé, tandis que la fraction **skim** contient principalement des petites particules de caoutchouc et une proportion plus importante de molécules de non-caoutchouc. Actuellement cette fraction n'est pas utilisée industriellement pour la fabrication de films minces, et sa gestion pose des problèmes environnementaux. En effet, elle est soit valorisée par coagulation par ajout d'acide sulfurique sous forme de balles, avec la création d'un effluent acide à traiter, soit elle est directement rejetée dans l'environnement.

La latex centrifugé en tant que matière première d'origine naturelle doit faire face à une très vive concurrence de la part des fabricants de latex synthétiques. En effet, ces derniers possèdent l'avantage de présenter une qualité constante en raison de la parfaite maîtrise des procédés d'élaboration et de l'invariabilité de la matière première. A l'inverse, le latex naturel issu de l'Hévéa présente une grande variabilité selon l'arbre, la saison de récolte, la qualité du sol, etc. Cette évolution de la matière première au cours du temps engendre une contrainte supplémentaire pour les industries de deuxième transformation qui doivent néanmoins assurer

Introduction

une qualité constante des produits fabriqués. Malgré ces contraintes, le latex naturel possède des propriétés d'usage remarquables, tant en terme d'élasticité que de « touché » (propriété essentielle dans l'industrie médicale et en particulier en chirurgie) qui lui confèrent une place privilégiée dans l'industrie des objets manufacturés à partir de latex.

Les gants en latex sont largement utilisés dans le domaine médical afin de protéger les professionnels de la santé de toute contamination par contact direct. Le développement des maladies transmissibles par le sang (virus HIV, HBV) a provoqué une véritable prise de conscience vis-à-vis de la qualité des gants à base de latex, qui peut être définie en terme de résistance mécanique, de résistance au transfert de molécules mais également en terme de pouvoir allergène. De nombreux facteurs affectent la qualité des films à base de latex naturel, dont le procédé de fabrication, la nature et la composition du latex. La composition du latex peut être scindé en deux parties : une partie de composés « caoutchoucs » qui sont des particules de polyisoprène et une partie de molécules communément dénommées « non-caoutchoucs », qui contient l'ensemble des composés n'étant pas du polyisoprène.

Le latex de skim, lorsqu'il est rejeté, est directement dirigé vers une filière de traitement des effluents, ce qui représente une source de pollution pour les pays producteurs. En effet, l'élimination des composés caoutchouc pose un véritable problème. La valorisation de cette fraction constitue donc un enjeu de taille, à l'heure où de nombreux efforts sont concentrés sur les aspects environnementaux et sur l'exigence de rejet éco-compatible avec le milieu naturel. Peu d'études se sont néanmoins concentrées sur l'utilisation du latex de skim dans le but de former des films minces. Cependant, le développement d'une voie de valorisation de cette fraction permettrait à la fois de résoudre un problème environnemental mais également d'améliorer la valeur ajoutée du latex naturel. Sa concentration par centrifugation ne déboucherait plus vers la production d'un sous-produit indésirable ou à faible valeur ajoutée, mais vers un co-produit dont les potentialités sont encore à exploiter.

L'objectif de cette thèse consiste donc à poser les bases d'une étude comparative objective entre les différentes fractions issues du latex centrifugé, à savoir la fraction crème et son co-produit, le latex de skim, en vue de leur utilisation dans la filière de production de films minces.

Introduction

Pour cela, nous avons choisi de travailler avec un latex naturel brut provenant de Thaïlande que nous avons centrifugé afin d'obtenir un fractionnement rigoureux. Les deux fractions obtenues ont été caractérisées le plus complètement possible, à la fois par des méthodes physiques et chimiques, dans le but d'établir les différences majeures entre les produits et en particulier d'identifier les éléments qui conduisent au rejet de la fraction « skim ». Par ailleurs, nous avons étudié le procédé d'élaboration des films minces par séchage en comparant l'aptitude au séchage des différentes fractions issues du latex naturel. Enfin, les films élaborés ont été caractérisés, d'un point de vue de leurs propriétés physiques à travers leur état de surface, puis d'un point de vue de leurs propriétés fonctionnelles : l'élasticité et la perméabilité à un produit chimique.

L'exposé des résultats obtenus au cours de notre étude est ainsi structuré en quatre chapitres.

L'introduction bibliographique présente le latex de caoutchouc naturel et sa filière de transformation sous forme de films minces. Elle contient également un état de l'art sur l'élaboration des films de latex par séchage ainsi que des éléments sur l'élasticité caoutchoutique et le transfert de matière dans des films denses.

Le second chapitre de la thèse est consacré à la description du matériel et des méthodes utilisés dans le cadre de cette étude. La procédure complète du fractionnement du latex naturel est détaillée.

La présentation des résultats et de la discussion est regroupée en deux chapitres distincts.

Le chapitre III porte d'abord sur la caractérisation des suspensions et leur aptitude au séchage ; il est divisé en trois parties :

- la première partie est dédiée à la caractérisation de la matière première. Un soin particulier a été apporté pour la détermination de la distribution granulométrique des suspensions étudiées. Un protocole très précis pour l'utilisation des appareils de diffusion de la lumière (DDL) a été mis en place grâce à une étude préliminaire sur des échantillons étalons de latex synthétiques (ce recours à l'utilisation d'étalons a été

Introduction

systématiquement effectué dans l'ensemble de ce travail en vue de comparer leur comportement à celui du latex naturel).

- La deuxième partie présente les analyses physico-chimiques élémentaires réalisées sur les latex en particulier par la technique XPS. Par ailleurs, les résultats sur la structure macromoléculaire des suspensions permettent de comparer les deux fractions en terme de taux de protéine, de taux gel et de masse molaire.
- La troisième partie concerne l'élaboration des films obtenus à partir des différentes fractions, en conditions contrôlées. L'approche expérimentale a été complétée par le développement d'une modélisation rendant compte des transferts couplés au cours du séchage.

En fin, le chapitre IV présente l'étude de la texturation des films et de leurs propriétés fonctionnelles (état de surface, élasticité et perméabilité à l'acétone) ; il tente de répondre à la problématique essentielle, qui est de savoir si les films à base de latex naturel et des fractions « crème » et « skim » possèdent des caractéristiques et des propriétés différentes.

Il s'agit finalement d'établir si le skim possède ou non un intérêt suffisant au point de vue de son utilisation commerciale sous forme de films minces ou si leur moins bonne qualité ne le permet pas.

Chapitre I.

Introduction Bibliographie

1. LATEX DE CAOUTCHOUC NATUREL

1.1. Aspects historiques et socio-économiques

Le caoutchouc naturel utilisé aujourd'hui dans l'industrie provient uniquement d'un arbre originaire de l'Amazonie, *l'Hevea brasiliensis*, de la famille des Euphorbiacées. L'hévéa est le meilleur producteur pour une exploitation en plantation – rendement, taux élevé de caoutchouc dans le latex et facilité d'usinage de son caoutchouc [Compagnon, 1986]. Les civilisations précolombiennes d'Amérique du Sud connaissaient le caoutchouc naturel qu'elles récoltaient en perçant des trous dans l'écorce de certains arbres. A l'époque, le caoutchouc naturel était utilisé pour fabriquer des ballons de jeu et des objets à utilisations religieuses, guerrières, pharmacologiques, etc. [Compagnon, 1986]. Charles Marie de la Condamine réalisa au cours d'un voyage en Amérique, en 1736, une première description scientifique du caoutchouc naturel. En 1747, Fresneau donna la première description de l'arbre à « caoutchouc » qui sera baptisé plus tard « *hévéa* » ou arbre qui pleure, en dialecte quechua.

Le produit « caoutchouc » suscita beaucoup de curiosité et a été assidûment étudié par les chercheurs de l'époque avec quelques découvertes pratiques : l'imperméabilisation des tissus par Charles MacIntosh (1818), la mastication par Thomas Hancock (1820), la vulcanisation par Charles Goodyear (1839), et le pneumatique gonflable de Robert Thompson (1845) rendu plus commercialisable par John Boyd Dunlop en 1888, pour ne citer que celles-ci.

En 1850, la production mondiale de caoutchouc naturel (1450 tonnes), venant exclusivement de la forêt Amazonienne, s'avérait largement insuffisante en raison de l'invention du pneumatique (roues du vélocipède, par exemple). D'Angleterre vint l'idée d'en produire dans les colonies d'Asie de Sud-Est. Sir Henry Wickham collecta 7000 graines d'hévéa au Brésil, 1900 germeront en Angleterre et les plants seront envoyés à Colombo (Sri Lanka), de là en Malaisie et puis dans presque toute l'Asie du Sud-Est. Les Français ont commencé la culture de l'hévéa au Vietnam en 1897. En Thaïlande (1901), les plants d'hévéa ont été apportés d'Indonésie, puis plantés à Trang, au sud de la Thaïlande. L'hévéa se cultivant très bien en plantation, il se répandit rapidement dans le sud de la Thaïlande.

En 1908, les premiers arbres ont été plantés à Chantaburi, à l'est de la Thaïlande, ensuite dans les autres provinces : Rayong et Trad. Des essais peu concluants ont également été réalisés au centre, au nord-est et au nord de la Thaïlande.

En 2004, la production mondiale annuelle de caoutchouc naturelle était d'environ 8 millions de tonnes et moins de 1% provenait d'Amérique du Sud, berceau de l'hévéa. L'Asie du Sud-Est produit maintenant plus de 75% de la production mondiale. Les plus grands pays producteurs sont la Thaïlande (36%), l'Indonésie (24%), l'Inde (9%) et la Malaisie (8%) [IRSG, 2003]. La plupart du caoutchouc naturel était produit pour l'export dans les pays industrialisés. La tendance depuis une dizaine d'années montre que les plus grands pays producteurs transforment une partie importante de leur production sur place, notamment la Malaisie et l'Inde.

1.2. La saignée

La première incision de l'écorce (ou saignée, Figure I-1), à l'aide d'une gouge ou couteau de saignée, est réalisée quand les arbres ont 5 à 8 ans, selon les régions. La durée d'exploitation d'un arbre se situe entre 20 et 40 années. Les arbres sont saignés tôt le matin où l'écoulement du latex est le plus propice. La saignée consiste à inciser la partie secondaire du phloème de l'arbre jusqu'à 1 à 1,5 mm du cambium, sur une partie seulement de la circonférence. Il existe différents systèmes d'exploitation de l'hévéa [Compagnon, 1986]. La coupe ne doit pas être trop profonde pour éviter un dysfonctionnement grave de la régénération corticale. Immédiatement après la coupe, le latex va s'écouler des tissus, ou manteaux, laticifères de l'arbre pendant quelques heures [Jacob *et al.*, 1995]. Le latex est récolté dans une tasse qui est sous la saignée (Figure I-1). Ce latex est appelé « latex des champs » dans le jargon professionnel, par opposition au latex concentré ou centrifugé, formes commerciales dont nous parlerons par la suite. Ce latex des champs est soit récolté sous forme liquide le jour même, soit laissé coagulé naturellement dans la tasse (coagulum de tasse). Si le latex doit être utilisé sous forme de suspension, un agent stabilisant doit alors être ajouté au latex rassemblé avant le transport aux utilisateurs pour éviter qu'il ne coagule ; le stabilisant est le plus souvent de l'ammoniac.



Figure I-1 : Récolte du latex dans une tasse après la saignée

1.3. Composition globale du latex

En sciences modernes des polymères, un latex est une dispersion colloïdale stable d'une substance polymère dans un milieu aqueux [Blackley, 1997]. Ainsi, le latex produit par l'hévéa, ainsi que par d'autres plantes [Siler et al., 1997], est une dispersion colloïdale stable de poly(*cis*-1,4-isoprène) dans un milieu aqueux. Le latex est le contenu cytoplasmique de la cellule laticifère, un système cellulaire anastomosé. Ce latex est un milieu très complexe qui renferme les particules de caoutchouc (20 à 45 %), les lutoïdes (10 à 20 %) et les particules de Frey-Wissling (\approx 2-3 %) dispersées dans une phase aqueuse ou sérum (40 à 55 %) (Figure I-2). De nombreux constituants biochimiques tel que les lipides, les protéines, les sucres, etc. (Tableau I-1), autres que le poly(*cis*-1,4-isoprène) (Figure I-3), sont présents dans le latex de caoutchouc naturel. Il est impossible de les lister tous ici mais des ouvrages de référence traitant de ce sujet peuvent être consultés [d'Auzac *et al.*, 1989 ; Archer *et al.*, 1963].

Les protéines, représentant environs 1,0 % de la masse du latex, présentes en majorité dans le cytosol et pour certaines, adsorbées sur les particules de caoutchouc [Archer, 1960]. Les acides aminés se trouvent essentiellement dans le cytosol et constituent environ 0,15% de la masse du latex [Altman, 1941 ; Ng, 1960 ; Yong et Singh, 1975]. Les lipides du latex, environ 1-3 %, sont associés aux particules de caoutchouc et aux lutoïdes [Ehabe, 2004]. Les principales familles de lipides, neutres, phospholipides et glycolipides, sont présentes.

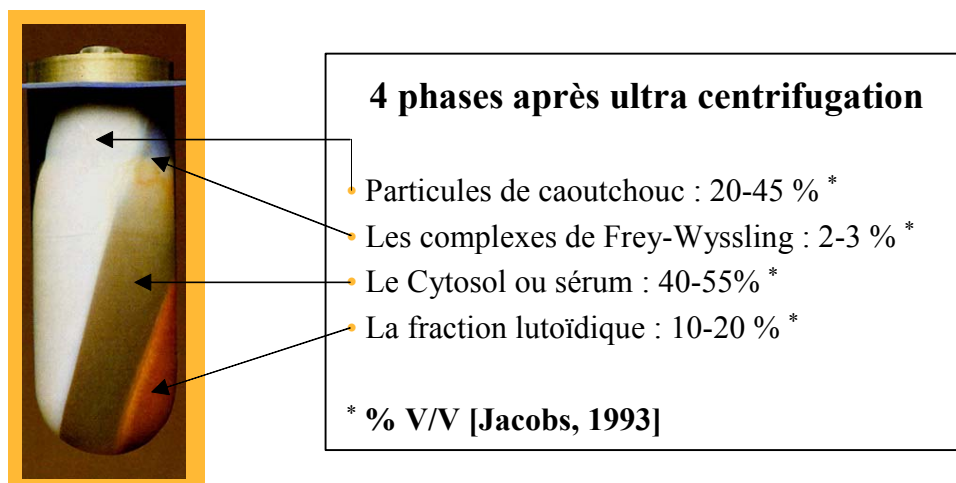


Figure I-2 : Fractions du latex d'*hévéa brasiliensis* obtenues par centrifugation

Tableau I-1 : Composition du latex des champs frais

Composants	Proportion (% masse)
Eau	45 à 55
Poly(<i>cis</i> -1,4-isoprène)	20 à 45
Protéines	1
Acides aminés	0,15
Lipides	1 à 3
Sucres	0,2 à 1
minéraux	≈ 0,5

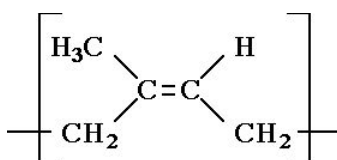


Figure I-3 : Structure chimique du poly(*cis*-1,4-isoprène)

1.4. Structure du poly(*cis*-1,4-isoprène)

Le poly(*cis*-1,4-isoprène) dans le caoutchouc naturel issu de l'hévéa contient plus de 99% de liaisons doubles en configuration *cis* [Eng et Tanaka, 1993] (Figure I-3), essentielles pour l'élasticité du produit. Cette structure chimique quasi-parfaite, et la présence de certains lipides [Tanaka *et al.*, 1997], donnent au caoutchouc naturel la propriété de cristalliser. La cristallisation apparaît lentement en dessous de 10°C, mais quand l'échantillon est soumis à une contrainte forte, la cristallisation apparaît très rapidement. C'est l'une des propriétés majeures du caoutchouc naturel d'atteindre des taux élevés de cristallisation sous contrainte (> 30%) [Young et Lovell, 1991].

Ce polymère se caractérise par une distribution des masses molaires très large ($5,5 < I^1 < 8,5$) [Subramaniam, 1972]. Le caoutchouc naturel se distingue de ses homologues synthétiques par une structure macromoléculaire plus complexe. Cette structure associative est détruite progressivement et en partie lors de la mise en solution dans un solvant classique du polyisoprène. Mais, dans de très nombreux cas, une proportion de caoutchouc naturel reste insoluble dans ces solvants, fraction communément appelée la phase gel, ou le macrogel. Dans la fraction soluble se trouvent les macromolécules de polyisoprène, et une quantité variable de microagrégats constituant le microgel [Bonfils et Char, 2005].

1.5. Particules de caoutchouc

La particule de poly(*cis*-1,4-isoprène), normalement appelée particule de caoutchouc, est entourée par une membrane monocouche [Cornish *et al.*, 2000 ; Wood et Cornish, 2000] complexe composé de lipides et de protéines. La stabilité colloïdale du latex est maintenue par la présence de charges négatives sur la surface des particules de caoutchouc apportées notamment par les protéines.

¹ I : Indice de polymolécularité, traduit la largeur de la distribution des masses molaires d'un polymère.

1.5.1. Morphologie

La première étude par microscopie des particules de caoutchouc d'un latex des champs a montré qu'elles étaient principalement en forme de poire plutôt que sphériques (Hauser, 1926). Southorn (1961) a constaté que les particules en forme de poire étaient rares dans le latex de jeunes arbres, mais très abondantes dans le latex d'arbres adultes. Les études récentes par microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (TEM) [Cornish *et al.*, 1999 ; Singh *et al.*, 2003] montrent que les particules de caoutchouc sont principalement sphériques. Il ne peut être exclu que la forme change selon l'âge ou le type d'arbre à partir duquel le latex est obtenu.

1.5.2. Taille

Les particules de polyisoprène dans le latex présentent une distribution très polydisperse ($10 < d < 5000$ nm) [Gomez et Subramaniam, 1985 ; Sakdapipanich *et al.*, 2002 ; Cornish *et al.*, 1993 ; Pendle et Swinyard, 1991]. Selon la technique utilisée (microscopie, diffusion dynamique de la lumière (DDL) ou diffraction de la lumière), la taille moyenne des particules de latex varie entre 550 et 1000 nm (Tableau I-2). Le latex renferme deux familles distinctes de particules de latex tant par leur taille que par leur structure : la « crème » et le « skim » (Figure I-2).

Tableau I-2 : Taille de particules de polyisoprène dans le latex des champs

Technique	Taille moyenne (nm)	Distribution	Référence
Diffusion dynamique de la lumière	960	Bimodale Pic 1 : 220 nm Pic 2 : 900 nm	[Cornish <i>et al.</i> , 1993]
Diffusion dynamique de la lumière MEB ^(a)	960 1340		[Cornish <i>et al.</i> , 2000]
Diffusion dynamique de la lumière	550	Bimodale Pic 1 : 200 – 300 nm Pic 2 : 700 – 1500 nm	[Pendle et Swinyard, 1991]
Diffusion dynamique de la lumière	Crème : 1030 Skim : 130	100 – 3000 nm 50 – 300 nm	[Sakdapipanich <i>et al.</i> , 2002]
MEB ^(a)		Tri-modale 80 – 750 nm	[Singh <i>et al.</i> , 2003]

^(a) MEB : microscopie électronique à balayage

1.6. Chaîne d'élaboration industrielle

Outre du caoutchouc sec (feuilles et granulés), [Sainte Beuve *et al.*, 2005], la Thaïlande produit du latex concentré, encore appelé latex centrifugé. Cette forme commerciale du latex, renfermant 60 % de caoutchouc sec ($DRC^2 = 60\%$), servira à la production des gants et des préservatifs, entre autres. Pour une production mondiale de 8,5 millions de tonnes de caoutchouc naturel [IRSG, 2004], environ 12% sont du latex centrifugé soit 850 000 tonnes. Bien que la Thaïlande soit le premier pays producteur, seulement 9% du caoutchouc naturel sont transformés en produits finaux dans le pays.

Les produits fabriqués à partir du latex concentré sont essentiellement des gants (Figure I-4). Ces produits sont obtenus par trempage de formes spécifiques dans le latex concentré formulé. Le passage du latex des champs au produit fini (film de caoutchouc) nécessite plusieurs étapes :

- concentration – stabilisation,
- maturation,
- formulation,
- fabrication

qui vont être détaillées dans la suite de cette partie [Gazeley, 1988].

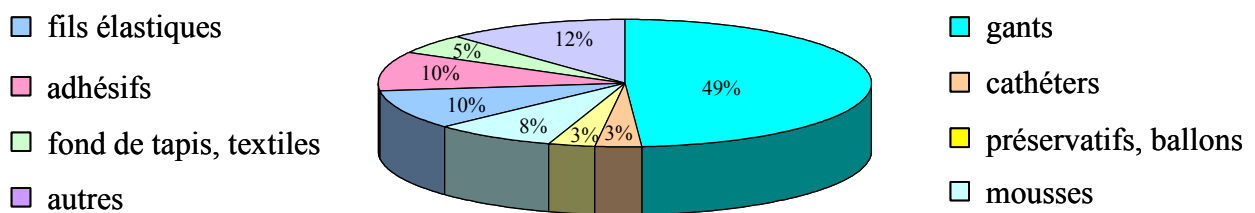


Figure I-4 : Principaux produits obtenus à partir du latex concentré (1996 en %)

[Resing, 2000]

² DRC : dry rubber content

1.6.1. Stabilisation et concentration

Le trempage au latex implique la formation d'un film de polymère autour d'une forme définie. Le latex des champs frais n'est pas utilisé sous sa forme originale car il renferme beaucoup d'eau et il est très sensible à l'attaque bactérienne, source de déstabilisation. Il est nécessaire de le préserver et le concentrer, de sorte que le produit final soit stable et contienne 60 % ou plus de caoutchouc. Les latex concentrés sont différenciés par la méthode de concentration et le type de préservation utilisés. La concentration est réalisée par centrifugation (95 % de la production totale), crémage ou évaporation. Les latex concentrés par centrifugation sont les plus utilisés pour le trempage car ils sont moins chers et mieux appropriés pour ce procédé.

Le produit de stabilisation le plus utilisé encore aujourd'hui reste l'ammoniac. L'ajout d'ammoniac permet de réduire le développement bactérien [Lowe, 1960] et d'augmenter le pH. Plus le pH sera élevé ($\approx 10,5$), plus la charge négative des particules augmentera. L'ion magnésium (Mg^{2+}), naturellement présent en quantité importante dans le latex, est également un facteur important de déstabilisation. Du phosphate de diammonium (DAP) est ajouté juste avant la centrifugation pour précipiter les ions Mg^{2+} sous forme de phosphate de magnésium et ammonium ($MgNH_4PO_4$) [Blackley, 1997]. Après centrifugation, la teneur en ammoniacque est ajustée à 0,7 % (poids/poids), et ce type de latex, le plus utilisé, est appelé latex « HA » (high ammonia), latex à haute teneur en ammoniac. Parmi les autres agents de stabilisation utilisés, nous pouvons citer l'oxyde de zinc associé au disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD) qui permettent de fabriquer des latex concentrés à faible teneur en ammoniacque ou latex « LA – TZ » (low ammonia).

1.6.2. Maturation du latex concentré

Le latex concentré nécessite un stockage de plusieurs semaines avant son utilisation, il s'agit de l'étape de maturation. Plus la température de stockage sera élevée ($21^{\circ}C \rightarrow 29^{\circ}C$), plus grande sera la stabilité du latex [Pendle et Gorton, 1978]. Ce stockage en présence d'ammoniacque entraînerait des changements importants dans la composition et la structure chimique du latex, notamment l'hydrolyse des lipides et des protéines [Blackley, 1997]. La conséquence essentielle de ces modifications chimiques sera l'augmentation de la stabilité du latex [Pendle, 1990] et de la réticulation entre les chaînes de polyisoprène (augmentation de la

viscosité Mooney) [Gazeley *et al.*, 1988]. Un autre indicateur qualité qui s'améliore pendant le stockage est l'indice de gonflement dans le toluène. Ce critère mesuré sur un film de caoutchouc, préparé à partir du latex, diminue avec le temps de maturation, signe également d'une réticulation plus importante.

Des réservoirs cylindriques sont normalement employés pour le stockage du latex. Le latex doit être remué, à vitesse relativement faible, à l'aide d'un rotor à pales de diamètre important. Ceci permet d'une part d'éviter au latex de crêmer, de l'homogénéiser et l'aérer. Cette aération du latex serait également un facteur clé pour accroître sa stabilité.

1.6.3. Formulation

La formulation est l'étape qui consiste à ajouter au latex concentré les agents de vulcanisation. L'agent de vulcanisation le plus utilisé est le soufre en présence d'un activateur (oxyde de zinc) et d'un ou deux accélérateurs. Deux formulations types pour gants de chirurgien sont présentées dans le Tableau I-3.

Pour obtenir de bons films, le mélange de tous les ingrédients doit être uniforme. Les ingrédients solubles dans l'eau sont ajoutés au latex sous la forme de solution, les ingrédients insolubles sous forme d'émulsion. Le latex formulé (vulcanisable) est généralement mûri à température ambiante pendant seize heures pour assurer une dispersion adéquate des ingrédients. Durant la maturation, le mélange doit être agité doucement pour éviter le crémage et la formation d'une peau. Le mélange est ensuite filtré et envoyé dans les bacs de trempage.

1.6.3.1. Stabilisation des mélanges de trempage

La stabilisation du mélange est normalement effectuée à l'aide d'une combinaison d'une solution de potasse et d'un savon d'acide gras contenant 8 à 12 atomes de carbone comme le caprylate ou le laurate de potassium. La stabilisation a également tendance à réduire la formation de peaux à la surface du latex. L'hydroxyde de potassium est préféré par rapport à celui de sodium, car l'ion potassium est moins déstabilisant que l'ion sodium.

Tableau I-3 : Formulation pour trempage avec coagulant pour gants de ménage et de chirurgical

Formulations	Parties en masse		
	Fonction	Gants de Chirurgical	
		Usage unique	stérilisable
Latex NR à 60%		167.0	167.0
Solution d'hydroxyde de potassium à 10%	} stabilisateur	3.0	4.0
Solution de laurate ou caprylate de potassium 20%		1.0	1.0
Dispersion de soufre à 50%		1.0	0.4
Dispersion de disulfure de tetraméthylthiurée à 50%	} accélérateur	-	1.0
Dispersion de dibuthyldithiocarbamate de zinc 50%		1.5	2.0
Dispersion d'oxyde de zinc à 50%	activateur	0.5	0.5
Dispersion d'antioxydants à 50%	antioxydant	1.0	2.0
Temps de séchage et de vulcanisation à 120°C (min)		15	15

1.6.3.2. Agent de vulcanisation

Normalement, le soufre est l'agent de vulcanisation primaire, avec l'oxyde de zinc comme activateur, en présence d'un ou plusieurs accélérateurs comme le diéthylldithiocarbamate de zinc ou le dibutyldithiocarbamate de zinc. La quantité et le type de produits chimiques ajoutés au latex dépendent de l'application du produit trempé.

Les agents de vulcanisation sont ajoutés au latex sous forme d'émulsions à 50 % (poids/poids) dans de l'eau renfermant un stabilisant (caséine) et un produit permettant de favoriser la dispersion. Le soufre, l'oxyde de zinc, les accélérateurs et le(s) antioxydant(s), sous forme solide, sont broyés finement, en général séparément. La taille des particules doit être inférieure à celle des particules de latex (< 1 à 2 microns). Des particules plus grosses peuvent rendre difficile la mise en œuvre par suite de dépôts dans les bacs de trempage et également par apparition de défauts dans les produits.

1.6.3.3. Autres ingrédients

La présence d'antioxydants naturels dans le latex de caoutchouc naturel confère aux produits fabriqués une bonne résistance au vieillissement oxydatif. Cependant, pour certains articles à parois minces, le caoutchouc est particulièrement exposé à l'air et dans de tel cas l'addition d'antioxydants supplémentaires est presque toujours nécessaire.

Des pigments colorés appropriés sont rajoutés selon les besoins. De petites quantités de charges et/ou d'huiles peuvent être également ajoutées pour les gants de ménage. Dans les produits à base de latex, les charges agissent comme diluants réduisant la résistance à la traction et l'allongement à la rupture du vulcanisant.

1.6.4. La fabrication d'articles par trempage

Cette opération consiste à immerger une forme appropriée sèche et propre dans le latex formulé pendant une durée précise puis la retirer lentement de manière à avoir une couche uniforme de latex sur la forme. La mince couche de latex sur la forme peut ensuite être séchée et vulcanisée et le produit enlevé de la forme (Figure I-5).

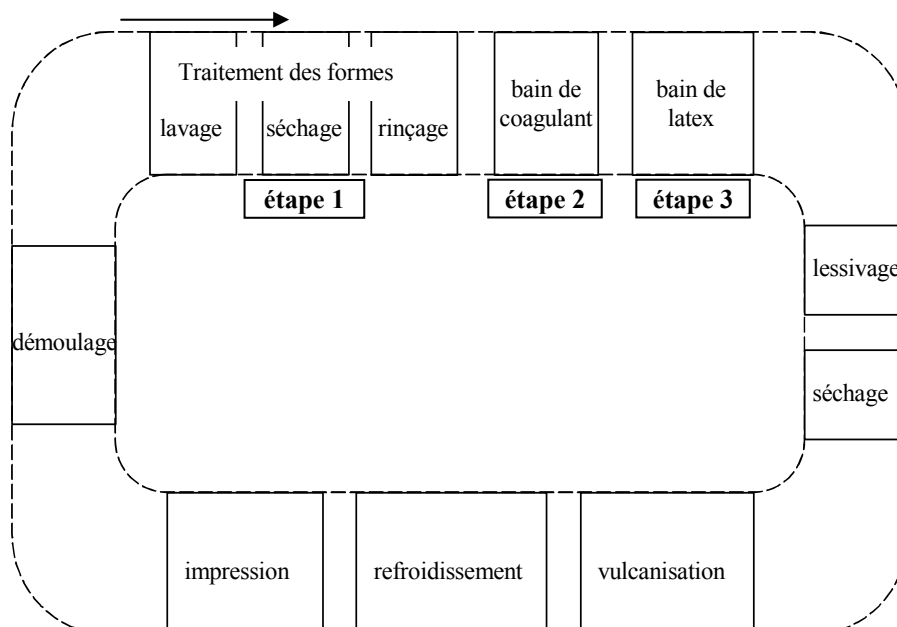


Figure I-5 : Représentation schématique de l'agencement d'une installation de trempage

1.6.4.1. Procédures de trempage

Il existe trois procédés de trempage utilisés industriellement :

- le trempage simple,
- le trempage au coagulant,
- le trempage thermosensible.

L'un ou l'autre des procédés sera mis en œuvre selon l'épaisseur du film de latex souhaitée.

Le procédé de **trempage simple** ne convient qu'à la production d'articles à parois minces (préservatifs). La forme ne passe pas par le bain renfermant le coagulant (étape 2, Figure I-5).

Le **trempage au coagulant** est la technique la plus souvent utilisée dans l'industrie. La seule différence avec le procédé de trempage simple réside dans l'immersion de la forme dans une solution de coagulant avant immersion dans le latex. L'épaisseur du dépôt peut être augmentée par séchage partiel de la première couche suivi d'une nouvelle immersion dans le coagulant puis dans le latex. La première couche ne doit pas être trop sèche afin d'éviter les problèmes d'adhésion entre les deux couches. Le procédé peut être répété un certain nombre de fois jusqu'à obtention de l'épaisseur requise. Les coagulants utilisés sont généralement des solutions de sels de calcium, en particulier le nitrate. D'autres composés comme l'acétate de cyclohexylamine ou le chlorure de zinc peuvent être utilisés. Les solutions sont généralement préparées avec un mélange d'eau et de méthanol.

Pour le **trempage thermosensible**, un agent chimique est incorporé au latex pour permettre sa gélification à température élevée. La forme est chauffée entre 50 et 80°C puis soumise à un trempage simple. Ce procédé pourra être utilisé de préférence au trempé avec coagulant dans le cas de produits à parois très épaisses (tétines, sucettes et gant d'électricien).

L'épaisseur de la couche de caoutchouc déposée sur la forme après trempage va dépendre de nombreux facteurs selon le procédé utilisé. Parmi les plus importants, nous pouvons citer la teneur totale en solides du latex, la viscosité du mélange, la nature et la concentration du coagulant utilisé et le temps de trempage dans le cas du trempage au coagulant. Pour le trempage thermosensible, la température et la capacité thermique de la

forme seront des paramètres qui vont influencer également sur l'épaisseur du film. En général, l'épaisseur de caoutchouc sec obtenue après un seul trempage est d'environ 0,05 mm pour le trempage simple, de 0,2 à 0,8 mm pour le trempage au coagulant et peut atteindre 4 mm dans le cas du trempage au latex thermosensible.

1.6.4.2. Séchage et vulcanisation

Le caoutchouc naturel ; poly(*cis*-1,4-isoprène) est le polymère linéaire ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles. Afin d'obtenir une meilleure élasticité dans le polymère, il faut avoir un pontage entre les chaînes ce qui confère au polymère une structure tridimensionnelle. Normalement, la liaison intermoléculaire dans le cas poly(*cis*-1,4-isoprène) est obtenue par un pontage au soufre ; cette opération est appelée la vulcanisation [Oudet, 1994].

Les produits trempés sont généralement séchés et vulcanisés dans des fours à air chaud. Le premier séchage du film déposé sur la forme se réalise à une température d'environ 80 à 90°C. Dans le cas des produits épais, ce premier séchage est important afin d'éviter l'apparition de cloques dues à la volatilisation rapide de l'eau si la température de séchage est supérieure à 100°C. Le séchage final et la vulcanisation sont effectués à des températures comprises entre 100 et 140°C.

1.6.4.3. Etapes finales

Certains produits en latex (gants) ont un talon ou une collerette à leur extrémité. Cette collerette est obtenue en roulant la partie supérieure du dépôt sur la forme. L'opération peut être effectuée manuellement ou mécaniquement par de petites brosses rotatives.

L'opération finale sur la ligne de production est le démoulage, c'est-à-dire l'enlèvement du produit de la forme. En plus des étapes de base mentionnées auparavant, le lessivage, le flochage ou la lubrification sont nécessaires selon le type de produits fabriqués.

2. ELABORATION DES FILMS

L'élaboration de films minces concerne de nombreux secteurs industriels, tels que l'industrie des peintures, des adhésifs, du papier, l'industrie pharmaceutique et bien entendu l'industrie des gants et des préservatifs, dont la matière première est le latex naturel. La technique d'élaboration de films minces par séchage a été abondamment étudiée et a fourni une très vaste littérature scientifique. Par le développement de nouvelles techniques de mesure permettant de réaliser des analyses in-situ et en ligne, de nombreux travaux récents sont venus contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes d'élaboration [Steward *et al.*, 2000]. Au niveau des applications, l'enjeu majeur consiste à réaliser des films ayant des propriétés fonctionnelles parfaitement définies, et que ces films soient de meilleure qualité.

La formation du film de latex résulte de l'agrégation puis de la coalescence des différentes particules de caoutchouc dispersées dans le latex. Steward *et al.* (2000) indiquent que la formation d'un film continu, que l'on caractérise par la transparence et le fait qu'il ne soit pas friable, dépend de la température minimale de formation (MFFT en anglais pour *Minimum Film Formation Temperature*). La valeur de la MFFT est généralement de l'ordre de celle de la température de transition vitreuse (T_g) pour un polymère donné. Lorsqu'un film est élaboré à une température supérieure à la MFFT, les latex sont susceptibles de se déformer et ainsi de faire un film continu. Cependant, si le film est élaboré à une température inférieure à la MFFT, la formation d'un film discontinu, friable ou cassant peut se produire ; il apparaît alors opaque en raison de la présence des vides capables de disperser la lumière.

La qualité d'un film, que l'on peut définir par ses propriétés physiques, mécaniques et de perméabilité, est fonction de plusieurs paramètres : (i) la nature de polymère, (ii) la méthode de préparation du latex (suspension de particules contenant le polymère), (iii) la composition du latex (copolymère, présence de tensio-actifs, etc.) (iv) le procédé de transformation du latex (qui prend en compte l'ensemble de la filière et les différentes opérations unitaires qui lui sont associées). Au niveau de cette filière globale de transformation, le séchage occupe une place privilégiée car c'est au cours de cette étape que le film est texturé, passant d'un état de suspension à un film dense.

Processus d'élaboration des films de latex

Le processus de formation des films de latex a été largement étudiée dans la littérature et de très nombreux auteurs ont contribué à mieux appréhender les processus d'élaboration [Henson *et al.*, 1953 ; Brown, 1956 ; Sheetz, 1965 ; Vanderhoff *et al.*, 1966 ; Dobler et Holl, 1996 ; Winnik, 1997]. Précisons que les latex étudiés préférentiellement étaient synthétiques dans la très grande majorité des cas et que la littérature est moins fournie concernant les mécanismes de formation propres au latex naturel. Si ceux-ci ne sont pas susceptibles de changer radicalement par rapport aux latex synthétiques, la composition des latex naturels peut néanmoins induire quelques spécificités. Même dans le cas des latex synthétiques, plus faciles à aborder, les auteurs précisent que la phénoménologie est très complexe et que la communauté scientifique n'a pas encore trouvé à ce jour de consensus concernant l'ensemble des étapes qui interviennent pendant l'élaboration d'un film. Beaucoup d'auteurs s'accordent néanmoins à dire que la formation des films se fait en trois étapes successives (Figure I-6).

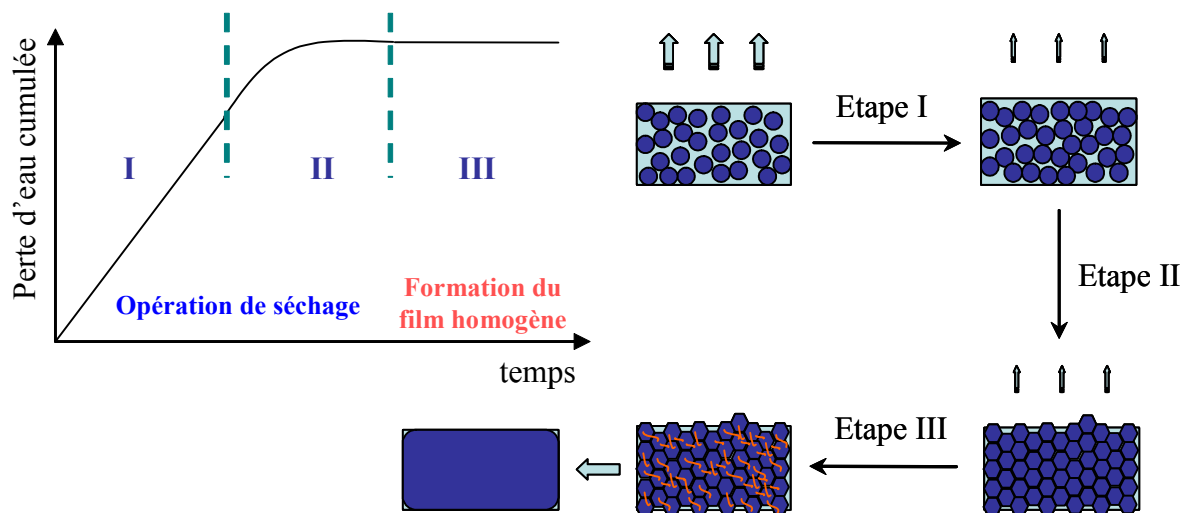


Figure I-6 : Formation d'un film de latex

Etape I : Evaporation de l'eau, concentration et organisation des particules

Au cours de la première étape du séchage d'une suspension de latex, l'eau s'évapore avec un taux d'évaporation similaire à celui de l'eau pure, ou à celui d'une solution diluée contenant des tensioactifs [Sheetz, 1965 ; Croll, 1986 ; Vanderhoff *et al.*, 1973]. Pendant cette étape, la limitation au transfert de matière se situe en phase gazeuse, car la teneur en eau est encore suffisante pour que sa migration jusqu'à la surface ne soit pas gênée par la présence de particules. Dans la suspension, les particules de latex sont libres et sont soumises au mouvement Brownien.

Concernant les cinétiques de séchage au cours de la première étape de la formation des films, plusieurs paramètres sont susceptibles de posséder une influence : la température de transition vitreuse du polymère, la taille des particules, la composition du latex. Un consensus n'est cependant pas atteint par les différents auteurs ayant étudié cet aspect du séchage. A titre d'exemple, Croll (1986) observe que le flux d'évaporation d'une suspension de latex est de l'ordre de 85% du taux d'évaporation de l'eau pure et il indique que cet écart provient du fait qu'une partie de la surface du film est occupée par les particules, réduisant ainsi la surface d'échange. Il note par ailleurs que le flux d'évaporation n'est pas significativement influencé par la taille des particules, ni par la composition chimique de la suspension. A l'inverse, Poehlein *et al.* (1975), qui ont étudié la période de séchage à vitesse constante dans un séchoir où l'humidité relative (HR) était fixée à 50% et où la vitesse de l'air était située dans la gamme 2,25-9 m.s⁻¹, ont montré que le taux d'évaporation augmente avec l'augmentation de la taille de particule. Ils ont proposé de relier cette différence à la teneur en eau contenue dans la double couche ionique. L'influence de la taille des particules sur la vitesse de séchage a également été mise en évidence par Routh et Russel (1998), qui ont modélisé la propagation du front d'eau dans un réseau de particules.

Cette première étape est la plus longue des trois et dure jusqu'à ce que la fraction volumique en matière sèche atteigne environ 60-70%. Cette valeur limite correspond à la limite de compactage du réseau de particules [Steward *et al.*, 2000]. Sa valeur peut être calculée et atteint théoriquement 74% dans le cas d'un réseau de sphères rigides caractérisé par une distribution granulométrique monomodale [Vanderhoff, 1977 ; Dobler et Holl, 1996 ; Steward *et al.*, 2000]. Si, pour la même suspension, l'empilement est réalisé de façon

aléatoire, le taux de compactage maximal est plutôt de l'ordre de 60-70% mais dans le cas de suspensions polydisperses, il peut dépasser la valeur maximale de 74% car des petites particules peuvent venir boucher les interstices créés entre deux grosses particules.

De façon générale, la première étape de la formation des films de latex est difficile à appréhender et les mécanismes d'élaboration pendant le séchage sont encore loin d'être parfaitement connus [Belaouri *et al.*, 2003]. Deux principales théories ont été avancées pour expliquer les phénomènes, l'une considérant un mécanisme unidirectionnel [Croll, 1986], l'autre des mécanismes plus complexes faisant intervenir un front de séchage horizontal [Winnik, 1997 ; Routh et Russel, 1998]. Les phénoménologies proposées par Croll (1986, 1987) et Winnik (1997) sont détaillées dans cette revue bibliographique car ce sont des travaux de référence qui présentent deux mécanismes de séchage très différents. Ces travaux sont souvent cités par d'autres auteurs étudiant les mécanismes de séchage des films minces, pour confirmer ou infirmer l'existence des processus d'élaboration mis en jeu.

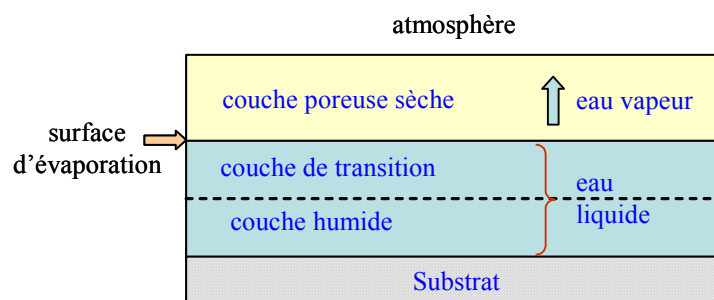
☞ **Modèle de Croll**

A travers deux publications, Croll (1986, 1987) a effectué une étude du procédé de séchage par le biais d'une étude expérimentale puis d'une modélisation des cinétiques de séchage. Il a étudié différentes suspensions, dont un latex synthétique caractérisé par une température de transition vitreuse de 15°C, pour une MFFT de 9°C et un diamètre moyen de particule de 5 µm. D'autre part, Croll a étudié l'influence de la concentration en latex (19% et 47% en volume) et de l'épaisseur initiale des films sur la cinétique de séchage. A partir de l'ensemble des résultats expérimentaux, Croll met en évidence que la cinétique de séchage comporte deux parties.

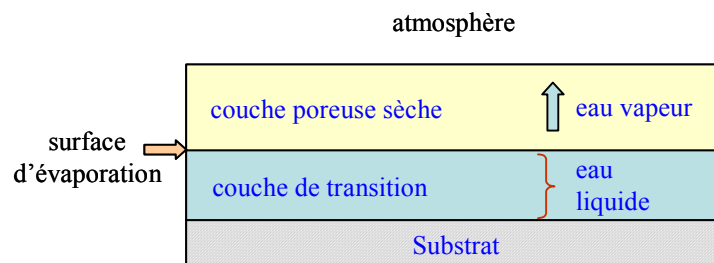
✓ Une première partie qui correspond à la période de séchage à vitesse constante ; il déduit que le transfert d'eau est alors contrôlé en phase vapeur. Le débit d'évaporation (en g/unité de temps) est constant. Au cours de cette période, Croll modélise le film comme étant composé de deux couches (Figure I-7 (a)) : la couche externe poreuse d'où la vapeur d'eau s'échappe et la couche sous-jacente humide. Lors du séchage, l'eau dans la couche sous-jacente remonte constamment à la surface et s'évapore. Ainsi le taux d'évaporation est constant, égal à 85% de celui de l'eau pure, et il est indépendant de la composition de la

suspension étudiée. La surface d'évaporation reste constante car se décale vers le fond du film au cours du séchage, mais le taux d'évaporation est constant (l'ensemble des autres paramètres procédés étant maintenu constant au cours du séchage).

✓ Une seconde partie qui correspond à la décroissance du taux d'évaporation (Figure I-7 (b)) jusqu'à zéro. Croll indique que le « réservoir » d'eau contenu de la couche humide ne permet plus un transfert d'eau aussi rapide vers la surface d'évaporation. Cette phénoménologie n'est toutefois pas mise en équations.



(a) Structure de film lors de l'étape à taux d'évaporation constant



(b) Structure de film au début de l'étape à taux d'évaporation décroissant

Figure I-7 : Modèle de Croll

Le modèle de Croll couple les transferts de matière et de chaleur. Il a été publié pour la première fois par Pramojaney *et al.* (1980) et corrèle le taux d'évaporation à la température de la surface du film, qui résulte de l'équilibre thermique entre le film et l'atmosphère dans le séchoir. Deux niveaux de modélisation sont possibles, de complexité croissante. Le premier requiert une valeur de la température en surface du film (fournie par l'utilisateur comme entrée du modèle) afin de calculer le taux d'évaporation ; le second résout les équations du transfert de chaleur pour calculer la température en surface du film. Dans ce cas, les propriétés

thermiques du film ainsi que sa composition doivent être intégrés dans le modèle. Le premier niveau s'avère suffisant pour modéliser des données expérimentales en terme d'analyse gravimétrique (donc globale). Il a par ailleurs été validé par Pramojaney *et al.* (1980).

Dans le cas du modèle plus complet, Croll considère en première approche uniquement le transfert de chaleur par conduction dans le film. Le modèle prévoit une décroissance du taux d'évaporation en fonction du temps, résultat qui n'est pas validé par ses résultats expérimentaux. Sachant que l'évaporation est contrôlée par le transfert en phase gazeuse, le flux d'eau est directement relié aux températures de l'interface et du séchoir selon :

$$J = k_p (P_{\text{interface}} - P_{\text{réacteur}}) \quad \text{eq. I-1}$$

Où J : flux d'eau ($\text{kg/m}^2.\text{s}$)
 k_p : coefficient de transfert convectif ($\text{kg/m}^2.\text{s.Pa}$)
 $P_{\text{interface}}$: pression de vapeur de l'eau à l'interface du film
 $P_{\text{réacteur}}$: pression de vapeur de l'eau dans le réacteur

A l'interface, la pression de vapeur de l'eau est fonction de la température locale ; la pression de vapeur de l'eau dans le séchoir est donnée par le produit de la pression de vapeur saturante (à $T_{\text{réacteur}}$) par l'humidité relative. La décroissance du taux d'évaporation prévue par le modèle de Croll signifie que la température à l'interface décroît en raison du caractère endothermique de l'évaporation. Croll en déduit que le transfert d'énergie par conduction dans le film est trop faible pour compenser la chute de température à l'interface, ce qui semble peu réaliste au vu de la faible épaisseur du film.

Par conséquent, Croll introduit un terme convectif dans le modèle qui permettrait d'augmenter le transfert de chaleur du fond du film vers la surface d'évaporation. Pour cela, il calcule le nombre de Nusselt par le biais d'une corrélation applicable en régime laminaire pour une suspension de solides immergés (corrélation de Leinhard, 1981) :

$$Nu = 0,52 (Ra)^{1/4} \quad \text{eq. I-2}$$

Le nombre de Rayleigh est le produit de deux nombres adimensionnels, le nombre de Prandtl Pr et le nombre de Grashoff Gr définis comme suit :

$$Pr = \frac{\text{viscosité cinématique}}{\text{diffusivité thermique}} = \frac{\eta C_p}{K} \quad \text{Nombre de Prandtl}$$

$$Gr = \frac{\text{force de pesanteur}}{\text{force visqueuse}} = \frac{L^3 \beta g \rho l^2 \Delta T}{\eta^2} \quad \text{Nombre de Grashoff}$$

Où η : viscosité du liquide (Pa.s)
 C_p : chaleur massique isobar (J/kg.K)
 K : conductivité thermique du fluide (W/m.K)
 g : accélération gravitationnelle (m/s²)
 ρl : masse volumique du liquide
 ΔT : différence de température initiant la convection (K)
 L : longueur caractéristique de convection, dans cette situation égale à l'épaisseur du film (m)

En introduisant un terme de chaleur convectif, Croll réussit à valider son modèle par ses données expérimentales.

🌀 Modèle Winnik

Winnik (1997) a proposé une autre phénoménologie pour expliquer l'évolution de la texture du film lors du séchage, pendant la période de séchage à vitesse constante. Partant d'observations expérimentales, il indique que la majorité des suspensions de latex sèchent suivant un front qui se déplace horizontalement dans le plan du support. Le séchage débute au niveau de la périphérie du film et le front de séchage évolue vers le centre. Une zone de transition délimite les régions sèches (transparentes) des régions encore humides (opaques) (Figure I-8). La surface d'échange au niveau de laquelle s'opère l'évaporation de l'eau (la surface du film moins la surface du film sec) diminue donc au cours du temps.

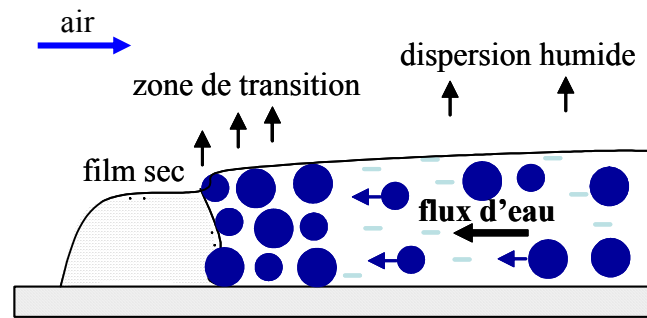


Figure I-8 : Séchage d'une dispersion de latex (modèle Winnik)

Si les mécanismes proposés paraissent plus complexes qu'un simple séchage par front vertical et unidirectionnel, Winnik indique que les cinétiques de séchage déterminées expérimentalement à partir d'analyses gravimétriques mettent toutes en évidence une période de séchage où le taux d'évaporation est constant. Ce taux d'évaporation peut néanmoins varier suivant la nature du latex utilisé : les latex composés de particules « rigides », c'est-à-dire possédant une température de transition vitreuse (T_g) élevée sèchent plus vite que les latex composés de particules « molles » (T_g faible). Sachant que la première période de séchage est contrôlée par le transfert en phase vapeur et que les conditions expérimentales dans le séchoir sont maintenues constante au cours d'une expérience, les observations expérimentales mettant en évidence un taux d'évaporation constant sont contradictoires avec le fait que la surface du film humide (surface d'échange pour l'évaporation de l'eau) diminue au cours du temps. A partir de ces considérations, Winnik en conclut que le taux d'évaporation n'est pas uniforme au niveau de la surface du film : il est supérieur au niveau de la zone frontière entre le film sec et la zone humide qu'au centre du film. Cette évaporation préférentielle induit un mouvement convectif de l'eau, qui entraîne également des particules, du centre du film vers la zone frontière. Ce mécanisme a été confirmé par les travaux de Sheehan *et al.* (1993) et Ming *et al.* (1995), lesquels ont également observé le regroupement des particules de latex dans la région frontière entre la zone humide et la zone sèche. Ils ont mis en évidence l'existence d'un front d'agrégation ainsi qu'un phénomène de densification du film dans la zone sèche, lorsque les pores se vident. Winnik indique que le temps nécessaire à une densification complète du film peut varier de quelques heures à quelques jours. Sans mettre en équation, la phénoménologie observée, Routh et Russel (1998) ont par

ailleurs proposé un modèle mathématique de propagation du front de séchage qui rend compte du phénomène.

Etape II : Déformation des particules

Cette étape débute lorsque la fraction volumique en eau devient assez faible pour assurer un contact irréversible entre les particules. Des phénomènes de déformation des particules peuvent alors intervenir et le taux d'évaporation chute très rapidement à cause du changement brusque de la texture du film. Cette étape peut également être importante vis-à-vis de qualité des films élaborés. A ce titre, List et Kassis (1982) indiquent qu'une réduction de la vitesse de séchage peut permettre d'élaborer des films de meilleure qualité. En effet, un séchage doux permet aux particules de former un réseau plus homogène (donc un taux de compactage maximal) car les forces électrostatiques de répulsion repoussent les particules les unes des autres jusqu'au dernier moment. Un séchage plus violent et plus rapide peut conduire à créer des contacts interparticulaires irréversibles avant que le compactage maximal ne soit atteint et il peut de fait engendrer des défauts dans la structure du film. List et Kassis précisent donc que les films élaborés à température élevée sont de moins bonne qualité car ces phénomènes d'agglomération peuvent intervenir plus tôt. Une fois l'agglomération des particules effectuée, et même parfois avant que cette agglomération n'intervienne, les particules se déforment et prennent des formes hexagonales [Dobler et Holl, 1996]. Cette seconde étape se termine lorsque les phénomènes de coalescence prennent fin [Vanderhoff, 1973].

La mise en évidence expérimentale du phénomène de déformation a été proposée par Ming *et al.* (1995). Ces auteurs ont étudié des films à base de styrène-butadiène carboxylated (préparés par immersion) en utilisant la technique de cryogénie SEM et ont mis en évidence le fait que la déformation des particules pouvait être réversible. Plus généralement, la littérature abonde d'articles qui traitent du mécanisme de déformation des particules et de son rôle dans la formation d'un film de latex. A ce jour, quatre grandes théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes et caractériser l'ensemble des forces qui interviennent dans la déformation des particules.

❶ Frenkel (1943) et Dillon *et al.* (1951) ont, les premiers, proposé un mécanisme de formation des films latex, qu'ils ont nommé « dry sintering ». Ils ont considéré un système unidimensionnel avec un front de séchage vertical se déplaçant du haut du film vers le fond. Leur modèle considère que le film sèche avant que les particules ne se déforment (Figure I-9). Dans ce cas, les forces mises en jeu dans le processus de déformation des particules sont dues à la tension interfaciale entre la particule et l'air. Dillon *et al.* (1951) considèrent la particule de latex comme un « liquide » visqueux qui se déforme selon la loi de Frenkel (eq. I-3). Dillon a validé l'équation de Frenkel par des résultats expérimentaux, et vérifié qu'une relation linéaire existait effectivement en traçant θ^2 en fonction de $1/r$.

$$\theta^2 = \frac{3\gamma t}{2\pi r\eta} \quad \text{eq. I-3}$$

Où θ : angle de coalescence (Figure I-9)

γ : tension de surface

t : temps

r : rayon de la particule

η : viscosité dynamique du polymère

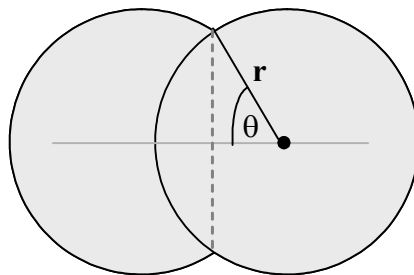


Figure I-9 : Coalescence de sphères causée par la tension interfaciale particule-air

❷ Par la suite, Brown (1956) a critiqué le modèle proposé par Dillon *et al.* (1951) en intégrant des processus différents. Il a proposé une phénoménologie faisant intervenir les forces capillaires dans les processus de déformation. Brown (1956) considère cette fois la particule comme une sphère élastique et la déformation des particules résulte de la tension entre l'air et l'eau contenue dans les interstices interparticulaires (Figure I-10). Considérer la

particule comme une sphère élastique a néanmoins été critiqué car cela revient à faire une analogie directe (et abusive) entre des billes de latex placés dans un environnement aqueux et le caoutchouc sec [Sperry *et al.*, 1994 ; Kan, 1993]. Bien que la théorie de Brown diffère de celle de Dillon concernant le mécanisme de coalescence de particules de latex et surtout le rôle de l'évaporation du solvant, les deux auteurs notent que la force motrice à la déformation est inversement proportionnelle à la taille des particules.

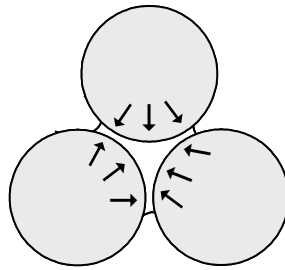


Figure I-10 : Coalescence de sphères causée par les forces capillaires

③ Sheetz (1965) a proposé un mécanisme différent des précédents et relie la déformation à une pression osmotique. Il considère que la coagulation du latex intervient très tôt au cours du séchage et qu'une fine couche dense se crée à la surface du film. Comme le processus d'évaporation se poursuit malgré cette couche dense, l'eau doit diffuser à travers la membrane formée. Cela crée un travail de compression sur l'ensemble du réseau de particules qui, de ce fait, se déforment. Il a mis en place deux séries d'expériences qui permettent de valider son hypothèse, l'une en séchant des polymères dont la perméabilité à l'eau est très différente (taux d'évaporation très différents), l'autre en séchant un latex dont une partie est recouverte d'un film à sa surface (texture du film hétérogène, continu et discontinu). Dans ce cas, il note que le film formé possède une partie continue et une partie discontinue, ce qui valide son hypothèse.

④ Vanderhoff *et al.* (1966) ont développé un autre mécanisme de formation qu'ils nomment « wet sintering », afin d'étendre le domaine de validité des théories proposées par Brown (1956) et par Dillon *et al.* (1951), pour des particules dont la taille est supérieure au micromètre. Dans ce cas, la force motrice à la déformation des particules est la tension interfaciale entre les particules et l'eau. Ce mécanisme a fait débat dans la communauté scientifique car si la majorité des auteurs considèrent qu'il peut jouer un rôle dans la

déformation d'une particule de latex, son influence reste limitée. Stewart et Johnson (1970) ont validé expérimentalement le modèle de Vanderhoff *et al.* (1966), mais Dobler *et al.* (1992) ont montré que la tension interfaciale entre le polymère et l'eau était effectivement force motrice dans le cas où il n'y a pas évaporation d'eau, mais que si celle-ci intervient, sa contribution est insignifiante.

Etape III : Interdiffusion des chaînes de polymère

Cette troisième étape correspond la formation du film homogène et continu. Ce processus est également appelé maturation. L'eau résiduelle contenue dans le film s'évacue d'abord à travers les canaux interparticulaires et puis par diffusion à travers le polymère aggloméré. Le taux d'évaporation diminue alors rapidement et la limitation au transfert d'eau se situe dans le film. L'interdiffusion des chaînes de polymère a lieu à condition que la teneur totale en solide dans le latex soit de l'ordre ou supérieur à 90% [Pekcan et Canpolat, 1997]. Pendant cette étape, le film devient homogène et les particules perdent leur identité. L'interface devient moins distincte et la membrane entourant les chaînes de polymère disparaît. Cette dernière étape de la formation d'un film voit la texture du film évoluer radicalement, conférant alors au film ses propriétés originales : propriétés mécaniques et perméabilité [Dobler et Holl, 1996]. A ce titre, Voyutskii (1958) note que l'ensemble des propriétés physiques des films de latex est dû au phénomène d'interdiffusion des extrémités de chaînes de polymères libres au travers de l'interface particule-particule.

De nombreux auteurs ont donc cherché à identifier les paramètres pouvant contrôler la qualité des films à travers leur influence sur cette dernière étape de l'élaboration. Bradford et Vanderhoff (1966) ont donc étudié les changements de structure se produisant dans un film de copolymère de styrène-butadiène au cours de la maturation. Ils ont montré que le processus de vieillissement (qui traduit le changement de texture due à l'interdiffusion des chaînes de polymère) se produit dans l'ensemble du film. Ils ont par ailleurs mis en évidence le fait que l'augmentation de la masse molaire du polymère ainsi que l'augmentation du niveau de réticulation réduisent le phénomène d'interdiffusion.

Hahn *et al.* (1986, 1988) ont par ailleurs étudié le phénomène d'interdiffusion sur différents types de latex. Ils ont montré que le coefficient de diffusion (D) qui traduit le

transport des chaînes de polymère est proportionnel à la température et à la masse molaire. Par exemple, une augmentation de 20 K augmente D d'un facteur 30 (respectivement égal à 10^{-16} cm²/s à 353 K et 3.10^{-15} cm²/s à 373 K). Un doublement de la masse molaire induit par ailleurs une augmentation de D d'un facteur 6. Zhang et Wool (1989), Yoo *et al.* (1990, 1991) étudient le phénomène d'interdiffusion en estimant à quelle profondeur les chaînes de polymère d'une particule de latex doivent pénétrer dans la particule voisine pour que le film acquière ses propriétés mécaniques finales. Ils montrent que la profondeur de pénétration doit être de l'ordre de 80% du rayon de giration des particules de latex. Par ailleurs, ils relient la cinétique d'interpénétration aux principaux facteurs : (i) la masse molaire du polymère, (ii) la distribution spatiale des bouts de chaînes au niveau de la membrane de latex et (iii) le rapport entre le rayon de giration des chaînes de polymère et le rayon de la particule de latex correspondante. Enfin, Kim *et al.* (1994) ont constaté que l'hétérogénéité de la surface de la membrane restreint l'interdiffusion des chaînes.

✍ Spécificité des films à base de latex naturels

Les revues bibliographiques de Steward *et al.* (2000) et de Keddie (1997) mettent clairement en évidence l'abondance de la littérature scientifique concernant la troisième étape du mécanisme de formation des films à base de latex synthétique. En revanche, il existe moins de travaux concernant la formation des films à base de latex naturel, bien que celui-ci soit employé de façon intensive dans la fabrication des gants et d'autres produits de trempage. Parmi ces travaux, ceux de Ho et Khew (1999, 2000) ont permis de mieux comprendre les processus de maturation ou de vieillissement des films. Ils ont travaillé avec des films de latex naturel concentré « HA », principalement utilisé pour la fabrication des produits de trempage. La technique par microscopie à force atomique (*AFM en anglais pour Atomic Force Microscopy*) a été utilisée afin d'observer la surface des films. Il apparaît ainsi que contrairement aux films à base de latex synthétique, les films à base de latex naturel possèdent une surface dont la structure n'est pas ordonnée après séchage. Le fait que la distribution granulométrique des latex naturels soit très polydisperse peut en être la cause. Par ailleurs, bien que la température de transition vitreuse du latex naturel soit très basse ($T_g = -70^\circ\text{C}$), la surface de film évolue lentement pendant le processus de vieillissement, lequel peut durer jusqu'à 12 semaines [Ho et Khew, 2000]. La fin du vieillissement est marquée par la coalescence totale des particules de latex.

🔗 Influence de la prévulcanisation du latex

Lorsque le latex est prévulcanisé, la formation des films et l'évolution de l'état de surface s'avèrent plus difficiles à comprendre. La prévulcanisation consiste à initier la réaction de vulcanisation dans les particules (pendant la maturation du latex prévulcanisé) avant même que le film ne soit formé. Dans ce cas, le latex est mélangé avec les agents de vulcanisation pendant une période définie que l'on nomme « temps de maturation du latex prévulcanisé ». Dans ce cas, les agents de vulcanisation sont choisis de telle sorte que la réaction de vulcanisation soit initiée à température ambiante. Pendant la maturation du latex, la réaction de vulcanisation entraîne donc une réticulation intraparticulaire. Le taux de réticulation ainsi que la profondeur à laquelle cette réticulation va s'opérer dépendent alors du rapport de la vitesse de réaction sur la vitesse de pénétration des agents de vulcanisation dans la particule. Si la réaction est plus beaucoup rapide que la diffusion des agents (Ho et Khew (1999) indiquent que c'est le cas dans le cadre de leurs expériences) la réticulation n'est effective qu'en surface, mais n'affecte pas le centre de la particule. En effet, la modification de la structure interne de la particule, caractérisée par une forte réticulation en surface, ralentit la diffusion des agents de vulcanisation et ceux-ci ne pénètrent pas jusqu'au cœur de la particule [Ho et Khew, 1999]. Par ailleurs, plus le temps de maturation est long, plus le taux de réticulation intraparticulaire est important, ce qui affecte l'état de surface des films après séchage. En effet, Ho et Khew (1999) ont montré que la rugosité des films était d'autant plus importante que le temps de maturation du latex est long. D'autre part, il a été mis en évidence que le temps de maturation des films augmentait avec le temps de maturation du latex prévulcanisé. En effet, l'étape de prévulcanisation entraîne une rigidification des chaînes de polymère et la diffusion interparticulaire (interconnection des chaînes) en est autant ralentie en fin de séchage. Dans ce cas, la rugosité du film prévulcanisé commence par augmenter pendant le vieillissement du film jusqu'à atteindre une valeur maximale et puis elle diminue jusqu'à la fin de la maturation. La fin de la maturation correspond donc au temps pour lequel la rugosité a atteint sa valeur minimale et qu'elle n'évolue plus.

🔗 Problématique spécifique du latex de « skim »

Les films minces sont aujourd'hui élaborés à partir de la crème de latex (fraction 1) issue de la centrifugation du latex des champs. Cependant, après centrifugation, la fraction 1 contient seulement 90% des particules de caoutchouc qui sont récupérées ; les 10% restant se

trouvent dans la fraction 2 (latex de « skim »). Ces particules sont plus petites, en concentration plus faible dans le sérum et elles sont considérées comme un déchet, ou sont récupérés par coagulation (ajout d'acide sulfurique) pour être vendues sous formes de caoutchouc sec en balles. Industriellement, le latex de skim n'est jamais utilisé pour former des films minces. Ce latex de skim représente potentiellement une source de pollution, qu'il soit rejeté directement dans la nature ou qu'il soit coagulé par ajout d'acide. Dans ce dernier cas, une partie solide caoutchoutique est récupérée mais un effluent liquide acide doit être traité avant rejet. La valorisation de cette fraction représente donc un enjeu de taille, à l'heure où des nombreux efforts sont concentrés sur les aspects environnementaux et sur l'exigence de rejets éco-compatibles avec le milieu naturel. Peu d'études se sont néanmoins concentrées sur la ré-utilisation du latex de skim dans le but de former des films minces et il convient de noter le récent travail effectué par Rippel *et al.* (2003), qui ont comparé la texture des films à base de crème de latex et à base de latex de skim. En utilisant la technique AFM, ils ont constaté que la coalescence des films s'avérait plus rapide pour des films à base de latex de skim que pour des films à base de crème de latex : les premiers cités sont relativement lisses et les particules perdent rapidement leur identité propre tandis que les films à base de crème de latex sont rugueux et que les particules individuelles peuvent encore être distinguée longtemps après le séchage. Ils proposent de relier ce phénomène au fait que la charge de surface des particules est supérieure dans le cas des particules issues de la fraction 1, ce qui réduit le phénomène de coalescence en surface. Si les particules de la crème de latex possèdent une charge de surface supérieure, les forces de répulsion électrostatiques rendent l'agrégation et l'interconnection des chaînes de polymère plus difficile à la surface du film.

Si Rippel *et al.* (2003) ont étudié l'influence de la nature du latex sur l'état de surface des films, nous souhaitons, dans le cadre de notre travail, étendre cette étude à d'autres aspects. A ce titre, nous nous proposons d'analyser le comportement au séchage des différentes fractions, puis leur influence sur les propriétés fonctionnelles des films élaborés, à savoir leur élasticité caoutchoutique et leur perméabilité aux produits chimiques. Il s'agit alors de proposer une voie de valorisation pour le latex de skim en tant que matière première pour l'élaboration de films minces.

3. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES FILMS

3.1. Propriétés mécaniques

En mécanique, la réversibilité de la déformation d'un matériau, soumis à une force extérieure, est dénommée élasticité. Tous les matériaux possèdent une limite de déformation en dessous de laquelle ils sont élastiques. Pour les élastomères (ou caoutchoucs) réticulés (vulcanisés), cette élasticité se manifeste également par une très grande déformabilité quand ils sont soumis à une force extérieure. Pour qu'un matériau présente ce type d'élasticité, il doit satisfaire à trois critères essentiels [Mark, 2002] :

- ❶ il doit s'agir d'un matériau polymère,
- ❷ les chaînes doivent présenter une grande flexibilité et une grande mobilité (T_g très faible, inférieure à 0°C, -70°C pour le caoutchouc naturel [Blackley, 1997]),
- ❸ les chaînes doivent être reliées entre elles pour former un réseau.

D'un point de vue thermodynamique, la déformation d'un échantillon de caoutchouc entraîne un échauffement. C'est par ce comportement thermique que les élastomères se distinguent des autres matériaux qui se refroidissent sous étirement. Cette orientation forcée des segments de chaînes dans la direction de la force génère un supplément d'interactions moléculaires, phénomène qui engendre de la chaleur. Pour les élastomères, nous parlons d'élasticité entropique, qui correspond à une diminution des conformations possibles des segments de chaînes par l'étirement, par opposition à l'élasticité enthalpique caractéristique des métaux (déplacement affine des atomes qui nécessite de l'énergie fournie par le système) [Bokobza, 1996 ; Fontanille et Gnanou, 2002].

Le test d'extension (ou traction) uni-axiale est le test le plus utilisé pour les élastomères en contrôle qualité (module rupture, taux d'extension, etc.) ou pour étudier l'élasticité des élastomères (lois de modélisation, cristallinité). La relation force (ou contrainte, eq. I-4) – déformation a l'allure d'une sigmoïde caractéristique (Figure I-11). La déformation est exprimée en terme de taux d'extension (λ , eq. I-5) ou de changement de longueur par unité de longueur (ϵ , eq. I-6) :

$$\sigma = \frac{f}{S_0} \quad \text{eq. I-4}$$

avec : σ : la contrainte ou force par unité de surface (unité : Pa = N/m²)
 f : la force (N),
 S_0 : la section ou surface initiale sur laquelle s'applique la force.

$$\lambda = \frac{L}{L_0} \quad \text{eq. I-5}$$

avec : λ : le taux d'extension,
 L_0 : la longueur initiale,
 L : la longueur après application d'une force.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \lambda - 1 \quad \text{eq. I-6}$$

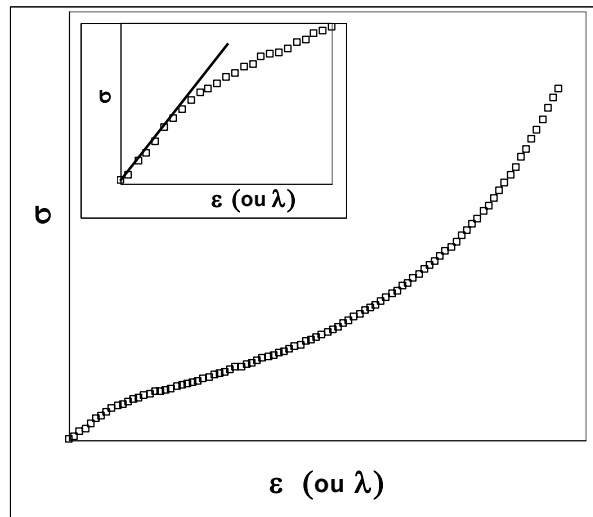


Figure I-11 : Courbe de traction type pour une éprouvette obtenue à partir d'un gant en latex naturel

Dans le cas d'une elongation uniaxiale, pour les toutes petites déformations, la courbe contrainte - déformation est linéaire et suit une loi de Hooke (eq. I-7).

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{eq. I-7}$$

avec E : module de Young (Pa)

3.1.1. Théorie classique ou statistique de l'élasticité : Modèles moléculaires aux faibles déformations ($\lambda < 3$)

De très nombreux scientifiques ont tenté, et essaient encore aujourd'hui, d'expliquer l'élasticité des réseaux de caoutchoucs sur la base de modèles moléculaires [Erman et Mark, 1997 ; Meissner, 2000]. Les théories les plus simples de James et Guth (modèle « fantôme ») ou de Wall et Flory (modèle « affine ») sont basées sur un réseau constitué de chaînes gaussiennes « idéales », par unité de volume, reliées entre elles par des jonctions (points de réticulation). Le concept de la chaîne idéale ne prend pas en compte les effets de volume exclu, contrairement au concept de la chaîne « réelle ». Il s'agit de chaînes hypothétiques capables de traverser leurs voisines. De plus, ces deux modèles ne font pas intervenir les interactions entre chaînes et notamment les enchevêtrements, autre forme de jonctions entre chaînes. D'autres modèles vont donc être proposés par la suite pour tenir compte des interactions entre chaînes et des enchevêtrements notamment le modèle de Flory-Erman (modèle des jonctions contraintes) ou le modèle du « slip-link » (lien glissant) [Erman et Mark, 1997].

Modèle « Affine » et modèle « Fantôme »

Les modèles « Affine » et « Fantôme » se basent tous deux sur les principaux postulats de Khun et Treloar [Erman et Mark, 1997] :

- un déplacement affine des positions occupées par les nœuds du réseau lors d'une déformation macroscopique,
- pas de changement du volume de l'éprouvette pendant la déformation (tant que la cristallisation n'intervient pas),
- l'énergie élastique totale du réseau est la somme de toutes les énergies élastiques des chaînes individuelles.

La principale différence entre les deux modèles réside dans l'appréciation des mouvements que connaissent les jonctions. Pour le modèle affine, les points de réticulation se déplacent de façon proportionnelle au cours de la déformation et demeurent fixes dans une position donnée de l'espace à déformation constante. Le modèle « fantôme » de James et Guth prend en compte le fait que les nœuds du réseau peuvent librement se mouvoir ou fluctuer autour d'une position moyenne qui correspond à la déformation affine. L'amplitude de ce mouvement est indépendante de la déformation mais dépend de la valence du nœud (Φ) et de la longueur des chaînes élastiques. Le modèle « fantôme » convient bien aux réseaux constitués de chaînes élastiques longues pour un réseau gonflé par un solvant.

Dans une expérience de traction uniaxiale dans la direction x , la contrainte (σ) est donnée par les équations I-8 et I-9 pour les modèles affine et fantôme respectivement.

$$\sigma = \left(\frac{\Phi}{\Phi - 2} \right) \xi RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-8}$$

$$\sigma = \xi RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-9}$$

avec λ : le taux d'extension (cf. eq. I-5)
 ξ : la concentration (mol/m³) de chemin indépendant
 R : la constante des gaz parfaits
 T : la température absolue.

Dans de tels réseaux idéaux renfermant une concentration μ de fonctions, nous avons :

$$\xi = \mu \left(\frac{\Phi - 2}{2} \right) \quad \text{eq. I-10}$$

$$\text{et } \nu = \mu \times \frac{\Phi}{2} \quad \text{eq. I-11}$$

avec ν : la concentration molaire en chaîne élastique par unité de volume

Ainsi, l'équation I-8 (affine) devient ;

$$\sigma = \mu \left(\frac{\Phi}{\Phi - 2} \right) \left(\frac{\Phi - 2}{2} \right) RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-12}$$

$$= \frac{\Phi \mu}{2} RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-13}$$

$$\sigma = \nu RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-14}$$

et l'équation I-9 (fantôme) ;

$$\sigma = \mu \left(\frac{\Phi - 2}{2} \right) RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-15}$$

$$= \left(\frac{\Phi \mu}{2} - \mu \right) RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-16}$$

$$\sigma = (\nu - \mu) RT (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-17}$$

Les données des expériences de déformation d'un élastomère sont généralement analysées en terme de contrainte réduite (eq. I-18). Ceci met en évidence l'indépendance de la contrainte réduite vis-à-vis du taux d'extension (λ) (Figure I-12). Or le comportement réel d'un caoutchouc est tout autre et la contrainte réduite diminue quand λ augmente (Figure I-12). Il est donc nécessaire d'utiliser des modèles beaucoup plus complexes ou le modèle phénoménologique de Mooney-Rivlin.

$$\sigma_{\text{red}} = \frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \quad \text{eq. I-18}$$

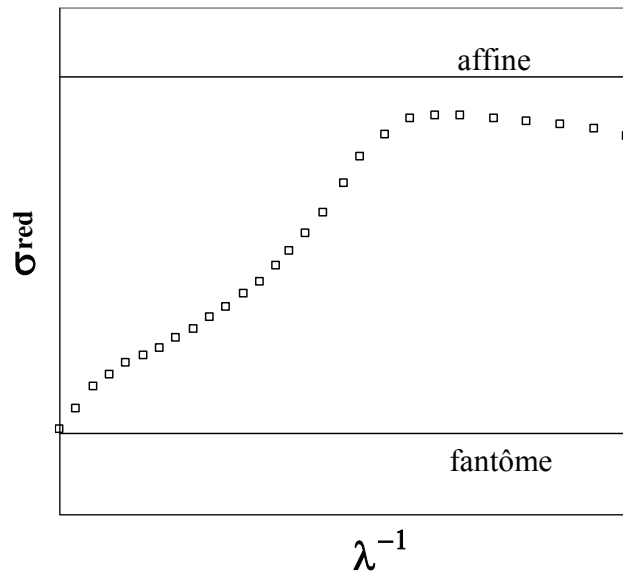


Figure I-12 : Evolution de la contrainte réduite (σ_{red}) en fonction de l'inverse du taux d'extension

3.1.2. Modèle phénoménologique de Mooney - Rivlin

Mooney et Rivlin ont entrepris de prendre en compte le comportement quasi général des élastomères aux faibles déformations et ont proposé un modèle semi empirique (eq. I-19). Au repos, le réseau est considéré comme isotrope et incompressible [Fontanille et Gnanou, 2002].

$$\sigma = \left[2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right] (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{eq. I-19}$$

C_1 et C_2 sont des coefficients qui varient selon le matériau considéré et les caractéristiques moléculaires. Le coefficient C_2 est d'autant plus élevé que le réseau contient des enchevêtrements et que la déformation appliquée est petite [Fontanille et Gnanou, 2002]. En revanche, C_2 est proche de zéro dans le cas des réseaux fortement gonflés. Le coefficient C_1 peut être identifié au terme $RT\nu$ des modèles statistiques.

Mark (1975) a passé en revue un certains nombres d'études relatives à la dépendance de C_1 et C_2 vis-à-vis des variables expérimentales et des paramètres structuraux du réseau. Il en ressort que C_1 dépend essentiellement de la densité de réticulation et ne dépend pas du

gonflement du réseau. Le coefficient C_2 est sensible aux 5 variables expérimentales ; (i) l'intervalle de temps entre les mesures, (ii) l'orientation des chaînes pendant la réticulation, (iii) la présence de diluant pendant la réticulation, (iv) le degré de réticulation du réseau, (v) le degré de gonflement du réseau.

3.2. Transfert de matière dans un film dense

Les films continus, à base de latex naturel, présentent une structure dense. Dans la mesure où ils n'ont pas de défauts, leur morphologie est dépourvue de porosité. Ils sont utilisés sous forme de gants de protection à condition de présenter une résistance au transfert suffisante pour effectivement limiter le transport des produits chimiques considérés.

Dans cette partie, nous allons rappeler la théorie du transfert de matière dans un film dense selon le modèle de solubilisation-diffusion, ainsi que l'influence des paramètres physico-chimiques propres aux films polymères. Nous allons voir qu'il est difficile pour un film à base de polymère d'être une « barrière » efficace pour l'ensemble des produits chimiques. Ceci explique pourquoi les fabricants de gants fournissent habituellement avec leur produit une table informative sur l'efficacité de protection de leurs gants vis-à-vis d'une série de produits, préalablement testés au laboratoire, selon la norme ASTM F 739.

3.2.1. Théorie du transfert de matière dans un film dense

3.2.1.1. *Modèle de solubilisation-diffusion*

A l'échelle macroscopique, un film à base de latex se présente comme un film dense, caractérisé par une structure homogène et dépourvue de porosité. Lorsqu'une espèce chimique se déplace au sein d'un film polymère sans passer par des pores ou des macro-vides, nous parlerons de « perméation ». Ce terme est souvent utilisé pour le transport des gaz au travers des membranes denses, mais il concerne également le transfert d'espèces chimique en milieu liquide.

Cependant, à l'échelle microscopique, les films polymère sont constitués d'un grand nombre de molécules entremêlées. Selon la théorie du « volume libre », appliquée généralement au matériau à l'état caoutchoutique, cet enchevêtrement engendre des espaces

libres, non occupés par la matière, de sorte qu'une molécule pourrait se déplacer d'un côté du film à l'autre, grâce à l'agitation thermique, en passant d'un site à l'autre. Ce processus dépend beaucoup des interactions polymère-soluté, liées à la structure chimique du polymère. Le facteur stérique influence l'accessibilité et la taille des « vides » dans lesquels la molécule absorbée va se déplacer. La répartition de ces sites peut fluctuer sous l'effet des mouvements des chaînes de polymère. Pour le caoutchouc naturel, les films se trouvent dans un état caoutchoutique à la température ambiante puisque leur température de transition vitreuse est égale à -70°C . Dans les polymères caoutchoutiques, les mouvements des chaînes sont de grande amplitude, très rapides et demandent peu d'énergie.

Classiquement, le transport de matière à travers une barrière dense est décomposé en trois étapes distinctes [Wijmans et Baker, 1995] :

- la sorption du soluté sur la face amont du film,
- la diffusion du soluté à l'intérieur du film,
- la désorption du perméat (fraction de soluté transmis d'un côté à l'autre du film) de la face aval du film.

Ces trois étapes sont représentées sur la Figure I-13.

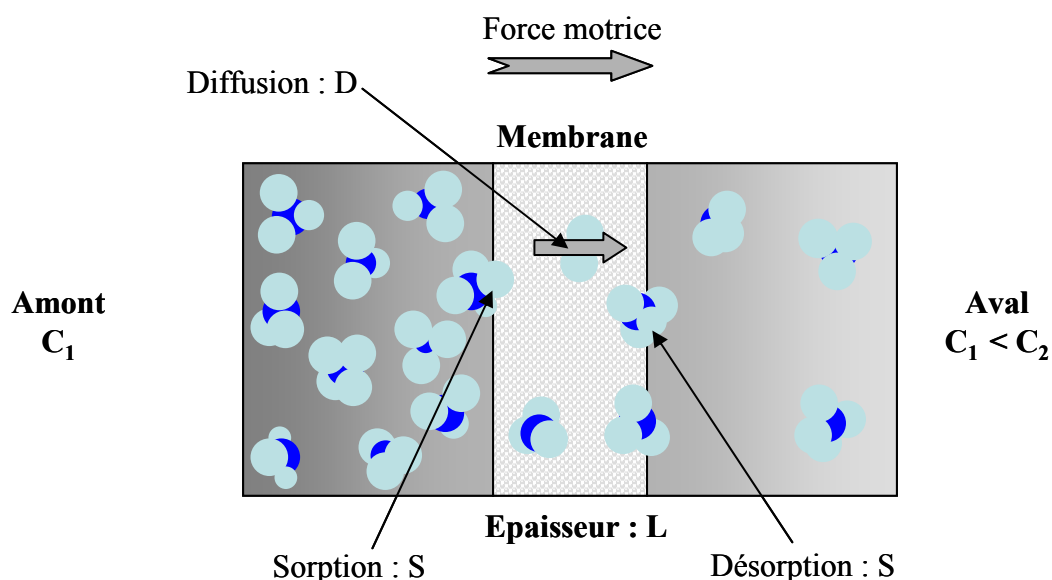


Figure I-13 : Profil de concentration au sein d'un film dense en régime stationnaire

La force motrice à l'origine du transport d'un composé au travers d'un film dense par solubilisation-diffusion est la différence de potentiel chimique de ce composé entre les deux compartiments. Classiquement, dans le cas d'une perméation liquide, lorsqu'un film dense sépare deux compartiments, la différence de concentration conduit au transport de l'espèce chimique considérée du compartiment le plus concentré vers celui le moins concentré.

La sorption et la désorption représentent en fait le même équilibre de partage des molécules de soluté et des molécules liées au film. Elles traduisent l'affinité chimique ou physique de la molécule de perméat pour le film polymère. La diffusion caractérise le déplacement du perméat à travers le substrat. Si l'on considère que les équilibres de sorption et de désorption sont établis de manière instantanée, la diffusion devient limitante d'un point de vue cinétique.

Pour l'étude des propriétés « barrières » des films utilisés dans la fabrication des gants, deux critères qualitatifs sont généralement utilisés [Ansell Protective Product, 1998] : la vitesse de perméation et le temps de pénétration.

La vitesse de perméation correspond aux plus forts flux de transfert du soluté au travers du film mesurés au cours d'un test de 6 heures.

Le temps de pénétration (*Breakthrough time*) est le temps nécessaire au soluté pour traverser le film et être détecté pour la première fois sur la face aval du film. Ce temps correspond à la durée pour laquelle le film est capable d'offrir une protection efficace contre le produit chimique dans lequel il est immergé.

3.2.1.2. Expression des flux [Wijmans et Baker, 1995]

Le point de départ pour une description mathématique de la perméation dans une membrane repose sur le fait que la force motrice responsable du mouvement du perméat i dans une membrane est le gradient de son potentiel chimique ($\frac{d\mu_i}{dx}$). Le flux J_i du composé est décrit par l'équation I-20 :

$$J_i = -L_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad \text{eq. I-20}$$

où L_i est un coefficient de proportionnalité, pas nécessairement constant.

Dans le cas où la force motrice se limite à un gradient de concentration et de pression le potentiel chimique s'écrit :

$$d\mu_i = RT d\ln(\gamma_i C_i) + \nu_i dp \quad \text{eq. I-21}$$

avec C_i la concentration molaire du composé i (mol/mol), γ_i le coefficient d'activité de i, p la pression et ν_i le volume molaire de i.

Les hypothèses nécessaires pour utiliser le modèle de solubilisation-diffusion au cas d'une perméation liquide sont les suivantes :

- Les fluides de chaque côté du film sont en équilibre à l'interface avec le matériau. Il y a un gradient de potentiel chimique continu d'un côté à l'autre de la membrane. Cela signifie que les vitesses de sorption et de désorption au niveau de l'interface du film sont plus élevées que la vitesse de diffusion du perméant au travers du matériau.
- La pression au sein du film est uniforme de sorte que le gradient de potentiel chimique dans la membrane s'exprime seulement comme un gradient de concentration.

Le transfert de matière dans un film dense suit les lois de Fick. La première permet d'exprimer le flux J , tandis que la seconde représente le bilan de matière en négligeant les flux convectifs.

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{1}^{\text{ère}} \text{ loi de Fick} \quad \text{eq. I-22}$$

$$-\frac{\partial J_i}{\partial x} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad \text{eq. I-23}$$

Dans l'hypothèse d'un coefficient de diffusion (D_i) constant au sein du film dense, la seconde loi de Fick qui décrit le régime transitoire s'écrit :

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad \text{2}^{\text{ème}} \text{ loi de Fick} \quad \text{eq. I-24}$$

Ainsi pour un fonctionnement en régime permanent, avec un coefficient de diffusion constant, cette équation peut être résolue et donne après intégration sur l'épaisseur l du film :

$$J_i = D_i \frac{C_{i, \text{amont (m)}} - C_{i, \text{aval (m)}}}{l} \quad \text{eq. I-25}$$

Avec $C_{i, \text{amont (m)}}$ la concentration du composé i dans la membrane au contact du compartiment amont et $C_{i, \text{aval (m)}}$ la concentration du composé i dans la membrane au contact du compartiment aval.

L'égalité des potentiels chimiques au niveau des interfaces de la membrane respectivement des compartiments amont et aval permet d'écrire que :

$$\begin{aligned} C_{i, \text{amont (m)}} &= K_i \cdot C_{i, \text{amont}} \\ C_{i, \text{aval (m)}} &= K_i \cdot C_{i, \text{aval}} \end{aligned}$$

avec K_i coefficient de sorption du composé i dans la membrane

Ce qui nous conduit à l'expression suivante classiquement utilisée pour décrire la perméation au travers d'une membrane de dialyse :

$$J_i = \frac{D_i \cdot K_i}{l} (C_{i, \text{amont}} - C_{i, \text{aval}}) \quad \text{eq. I-26}$$

Le produit $D_i \cdot K_i$ est égal au coefficient de perméabilité P_i et donc

$$J_i = \frac{P_i}{l} (C_{i,amont} - C_{i,aval}) \quad \text{eq. I-27}$$

Le coefficient de perméabilité P_i est souvent considéré comme une constante, dépendant uniquement de la nature du polymère et du perméat, mais la nature du solvant utilisé dans la phase liquide est également très importante.

3.2.2. Influence des paramètres physico-chimiques

3.2.2.1. Nature du polymère

La solubilité et la diffusivité des liquides dans les polymères sont fortement dépendantes de la structure moléculaire du polymère, de sa composition chimique et de sa morphologie [Kesting et Fritzsche, 1993 ; Ackermann *et al.*, 1995].

Il est cependant très difficile d'établir des relations entre le transport d'un composé organique dans un film polymère et la nature du polymère (composition chimique et structure moléculaire). De nombreux facteurs contribuent au mécanisme de solubilisation-diffusion. Parmi eux les plus importants sont :

- La régularité de la structure de la chaîne de polymère. Selon la nature des monomères et les conditions de polymérisation, la chaîne de polymère présente un degré de cristallinité variable.
- La densité de l'énergie de cohésion entre les chaînes de polymère, qui dépend de l'arrangement périodique des liaisons intermoléculaires de type liaison hydrogène ou liaison Van de Waals.
- L'alignement et l'orientation des chaînes qui autorisent les liaisons latérales entre les groupements fonctionnels, ce qui peut modifier la distance entre les chaînes et augmenter le taux de cristallinité du matériau.
- La température de transition vitreuse du polymère, puisqu'aux températures supérieures à la T_g , les mouvements rationnels et vibrationnels des chaînes polymères demandent peu d'énergie et peuvent changer la conformation des chaînes.

Le volume libre du polymère dépend à la fois de la régularité de la structure de la chaîne, de l'orientation des chaînes et de la densité de l'énergie de cohésion. La diminution du volume libre et donc lorsque la structure est plus « compacte » réduit les propriétés de perméabilité des films polymères [Ackermann *et al.*, 1995]. Le transfert d'une molécule dans une matrice polymérique dépend de la morphologie du polymère, qui contrôle le déplacement du composé d'un site à l'autre. Chaque facteur morphologique capable de modifier soit la structure soit la flexibilité des chaînes de polymère est susceptible de modifier la diffusivité de la molécule. [Ackermann *et al.*, 1995].

Mathai *et al.* (2002) ont travaillé sur des films élaborés à partir d'un mélange NBR/caoutchouc naturel et selon la composition du mélange, ils ont étudié les propriétés de perméabilité de ces films aux solvants organiques (Benzene, Toluene, *p*-Xylene). Ils ont constaté qu'en augmentant la proportion de NBR (Nitrile rubber : latex nitrilé) dans la composition du mélange, la perméabilité des films diminuait car le NBR offre une résistance aux solvants plus élevée que le caoutchouc naturel.

Le caoutchouc naturel est un polymère d'isoprène, C_5H_8 avec une masse molaire élevée. Rappelons que le polymère extrait de l'arbre *Hévéa brasiliensis* est principalement sous la forme de *cis*-1,4-polyisoprène. La T_g du poly(*cis*-1,4-isoprène) est de l'ordre -70°C , il est donc dans l'état caoutchoutique à la température ambiante. Dans cet état, les taux de déformation à la rupture sont considérablement plus grands. Cette haute extensibilité est liée à des mouvements moléculaires de grande amplitude permettant l'extension complète des chaînes macromoléculaires.

Le caoutchouc naturel brut devient liquide et collant quand on le chauffe, et dur et fragile quand on le refroidit. Pour améliorer ses propriétés mécaniques, il subit une réticulation (vulcanisation) pendant le processus de production. Cette réticulation attache toutes les molécules de polymère ensemble, de sorte que lorsqu'on chauffe un caoutchouc vulcanisé, les molécules ne peuvent plus s'écouler les unes sur les autres. L'influence de la vulcanisation sur la perméation des solvants dans les films de latex a été étudiée par Mathew *et al.* (1995) et Aprem *et al.* (2000). Ces deux travaux ont permis de comparer les différents types de vulcanisation sur la perméation de solvants. Mathew *et al.* ont étudié les films de

latex naturel, tandis que Aprem *et al.* ont étudié les films du latex de nitrile. Bien que les films soient de nature différente, ces deux équipes ont montré que la vulcanisation du polymère diminuait la perméation des solvants. Selon le type de vulcanisation, la densité de réticulation du polymère est différente et la perméabilité diminue quand la densité de réticulation augmente.

3.2.2.2. Nature du perméat

La structure chimique du perméat influence aussi bien sa solubilité dans le film de polymère que sa diffusivité.

Mathai *et al.* (2002) ont étudié la perméation de différents solvants organiques dans des films de latex naturel vulcanisés et des films élaborés à partir de mélanges latex naturel/latex de nitrile. Ils trouvent que la diffusion et la sorption des solvants diminuent avec l'augmentation de la taille des molécules de perméat : benzène, toluène ou ρ -xylène. La vitesse de perméation diminue donc quand la taille du perméat augmente.

Comme nous l'avons vu, les films de latex naturel sont principalement composés de poly(*cis*-1,4-isoprène), mais ils contiennent également des non caoutchoucs, tels que des phospholipides, des protéines etc. Si les films étaient uniquement composés de polymère, de par la nature du poly-(*cis*-1,4-isoprène), nous pourrions penser que les coefficients de perméabilité aux composés en solution seraient très faibles. Mais, malgré les efforts réalisés pour purifier le polymère après la récolte du latex, la présence des non-caoutchoucs, que l'on pourrait qualifier d'« impuretés », a tendance à réduire les propriétés barrières des films. La diversité des groupements fonctionnels apportés par ces non-caoutchoucs élargit les possibilités d'interactions développées avec une grande variété de composés chimiques. C'est pourquoi, selon la nature du produit chimique, le taux de perméation des films n'est pas le même. Chaque fabricant de gant se doit d'évaluer la valeur du coefficient de perméabilité de ses gants pour plusieurs composés s'il veut informer ses clients, ce qui est réalisé par Ansell sous forme d'un guide de protection aux produits chimiques [Ansell protective Product, 1998].

Les non-caoutchoucs sont disposés à la surface des particules de caoutchouc. Si on fait l'hypothèse que ces molécules sont uniformément réparties à la surface des particules, sachant que le rapport surface sur volume d'une sphère est égal à $3/R$, avec R le rayon de la sphère, nous pouvons supposer qu'en augmentant la taille des particules de caoutchouc dans un volume donné, nous réduisons le nombre de non-caoutchoucs présents dans ce même volume. Les films élaborés avec des particules de taille supérieure, devraient donc être moins perméables. Nous pouvons donc se poser la question de l'influence de la distribution granulométrique sur le transfert de matière dans les films à base de latex naturel.

Chapitre II.

Matériels et Méthodes

1. ECHANTILLONS ET ANALYSES ELEMENTAIRES

1.1. Nature des latex étudiés

1.1.1. Latex synthétiques

Des étalons de latex de polystyrène (Tableau II-1) ont été utilisés pour mettre au point la méthodologie de mesure de la granulométrie. Ils ont également été utilisés pour faire des films qui ont été caractérisés par microscopie à force atomique (AFM) afin de comparer aux résultats obtenus avec des latex naturels.

Tableau II-1 : Caractéristiques des étalons de latex de polystyrène (Polysciences, Inc.)

Etalon	Diamètre (nm)	Ecart type (nm)
1	63	1,6
2	370	6
3	949	10

1.1.2. Latex naturels

Les échantillons utilisés proviennent du clone RRIM 600 prélevés à l'université de Prince de Songkla (Suratthani campus). Avant d'envoyer les latex en France, de l'ammoniaque (0.6 % p/p de latex) a été ajouté au latex fraîchement récolté afin de le préserver et d'empêcher sa coagulation.

1.2. Analyses élémentaires

1.2.1. Détermination de la teneur totale en solide dans le latex (*Total Solid Content : TSC*) selon la norme ISO 124

L'échantillon a été filtré sur un tamis métallique en acier inoxydable (ouverture moyenne des mailles : 180 μm). Une masse de $2 \pm 0,5$ g (à 0,1 mg près) de cet échantillon filtré a été ensuite déposée dans une capsule, puis celle-ci a été placée à l'étuve à 100°C pendant deux heures. La capsule a été ensuite stockée dans un dessiccateur, pour revenir à la

température ambiante, puis pesée. La capsule a été remise à l'étuve à 100°C pendant 15 min afin de vérifier que la perte de masse entre 2 pesées était inférieure à 1 mg.

1.2.2. Détermination de la teneur en caoutchouc sec dans le latex (*Dry Rubber Content : DRC*) selon la norme ISO 126

Environ 10 g de latex (à 0,1 mg près) sont versés dans un bécher de 250 mL. Le latex est ensuite dilué avec de l'eau distillée de façon à obtenir une solution contenant 20% de matières solides totales. Une agitation manuelle a été effectuée puis 75 mL d'acide acétique (0,3 mol/L) ont été ajoutés en remuant lentement afin de permettre la coagulation du caoutchouc. La feuille de caoutchouc coagulée sous la surface de l'acide a été délicatement enfoncée. Le bécher a été couvert par un verre de montre et chauffé au bain-marie pendant 15 à 30 min. Si le sérum obtenu n'était pas clair, mais laiteux, 5 mL d'éthanol à 95% étaient ajoutés afin de rassembler avec la masse principale chaque particule de caoutchouc coagulé. Le coagulum chaud a été récupéré avec un agitateur en verre et pressé pour en expulser l'eau jusqu'à l'obtention d'une feuille uniforme d'épaisseur inférieure à 2 mm. La feuille obtenue a été lavée avec de l'eau pendant 5 minutes et égouttée avant d'être mise à l'étuve à 70°C. Cette feuille a été séchée à l'étuve jusqu'à ce qu'elle n'ait plus aucune tâche blanche (environ 12 heures). La feuille a été ensuite placée au dessiccateur, pour revenir à la température ambiante, et pesée. Les opérations de séchage, de refroidissement et de pesée ont été répétées jusqu'à ce que la perte de masse soit inférieure à 1 mg.

1.2.3. Dosage de l'azote

La teneur en azote totale a été déterminée selon une méthode dérivée de la technique par combustion de Dumas. Une prise d'essai est calcinée (850°C) dans un flux d'oxygène où les gaz de combustion sont piégés pour éliminer les poussières, les halogènes, la vapeur d'eau et les oxydes de carbone. Les oxydes d'azote (Nox) sont passés sur une colonne de cuivre à 730°C dans un flux d'hélium, ce qui les réduit en gaz N₂. La teneur en azote est déterminée par une cellule thermoélectrique.

1.2.4. Dosage de l'ammoniaque contenu dans la suspension de latex des champs brut

Le titrage est effectué à l'aide d'un titrateur Metrohm Titrino 702 SMO qui permet de suivre le pH en fonction de l'addition de réactif titrant, ici l'acide chlorhydrique HCl 0,1 M. Le latex étant insoluble en milieu acide, nous avons ajouté une solution stabilisante Tween 21 pour maintenir celui-ci en suspension, comme le préconise la norme ISO 125 : 1990 F. Le pH de la solution initiale étant de 9,3, nous pouvons déduire que la solution est constituée d'un mélange $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ étant donné que le pKa de l'ammoniac est de 9,3. Pour doser la totalité de l'azote ammoniacal, nous ajoutons de la soude jusqu'à un pH de 11,6. L'échantillon dosé correspond à une quantité de latex contenue dans 0,994 mL de solution mère.

La courbe de titrage obtenue (Figure II-1) présente 3 sauts de pH définissant 3 points équivalents situés aux volumes de HCl suivants : $V_1 = 2,85\text{ mL}$, $V_2 = 5,27\text{ mL}$, $V_3 = 6,04\text{ mL}$.

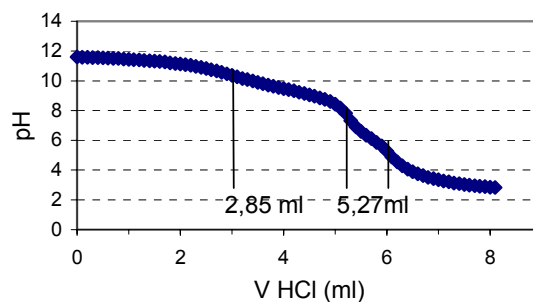


Figure II-1 : Dosage d'une solution de latex ($V = 0,994\text{ mL}$) stabilisée par une solution de HCl 0,1 M

Trois bases ont donc été dosées :

V_1 correspond au volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour doser la base forte en excès (la soude),

la différence ($V_2 - V_1$) correspond au volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour doser l'ammoniaque ; en effet, à $(V_2 + V_1)/2$, le pH correspond au pKa de l'ammoniaque,

La différence ($V_3 - V_2$) correspond au volume d'acide chlorhydrique nécessaire pour doser les hydrogénocarbonates HCO_3^- formés à partir des carbonates ; en effet à $(V_3 + V_2)/2$, le pH correspond au pKa de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ qui est de 6,2.

Nous déduisons à partir du volume équivalent, la concentration équivalente de l'ammoniac :

$$C_{\text{NH}_3} = (C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) / V_{\text{NH}_3}$$

$$C_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ M}$$

$$V_{\text{HCl}} = (5.27 - 2.85) \text{ mL}$$

$$V_{\text{NH}_3} = 0.994 \text{ mL}$$

La concentration en ammoniac est donc de **0.243 M**.

1.2.5. Analyses chimiques par spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X (XPS ou ESCA)

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un appareillage SIA 200 RIBER CAMECA UHV. La source d'excitation de rayons X est la raie Al K α d'énergie, $h\nu$, égale à 1486.6 eV.

Les énergies cinétiques des électrons Auger et des photoélectrons sont mesurées avec un spectromètre à deux étages RIBER CAMECA MAC 2. La résolution de l'analyseur est fixée à 1 eV.

Un canon à ions Ar⁺ (RIBER CAMECA C.I. 50) associé à un système de pompage différentiel est employé dans le but d'éliminer les espèces de contamination de surface (hydrocarbures, etc.). L'énergie des ions, déterminée de manière optimale, est fixée à keV (temps de décapage = 10 min) de manière à éliminer uniquement les espèces de contamination sans dégrader la structure du matériau.

La profondeur analysée est égale à $3\lambda \sin\theta$ où λ représente le libre parcours moyen et θ l'angle entre le « faisceau » de photoélectrons émis et la surface de l'échantillon. Dans notre cas ($\theta = 90^\circ$), la profondeur d'analyse est proche de 50 Å. La surface excitée par le faisceau de photons X est égale à 25 mm².

1.2.6. Analyse de la structure macromoléculaire

1.2.6.1. Détermination de la quantité de macrogel

Environ 60 mg du film non vulcanisé (pesés précisément) et 30 mL (mesurés à la burette) de cyclohexane stabilisé avec du BHT (125 mg/l, BHT = 2,6-Di-tert-butyl-4-méthylphénol) ont été placés dans un pilulier de 50 mL. Le pilulier a été maintenu à 30°C dans un bain-marie pendant 14 jours. Les solutions ne sont pas agitées la première semaine, et agitées 1 heure/jour à l'aide d'un agitateur tournant (Heildolph REAX 2) position 1,5 (environ 24 tours/min) pendant la deuxième semaine. La solution a été centrifugée à 16500 tours/min pendant 60 min à 20°C (Ultracentrifugation, Beckman). La solution a été récupérée tandis que le culot (macrogel) a été séché sous hotte pendant la nuit, puis sous vide à 50°C (4 heures) et pesé. Le taux en macrogel a été calculé (eq. II-1) :

$$\text{Macrogel}(\%) = \frac{m_{\text{MG}}}{m_0} \times 100 \quad \text{eq. II-1}$$

Les variables m_{MG} et m_0 sont, respectivement, la masse du macrogel et celle du caoutchouc initialement mis en solution.

1.2.6.2. Détermination des masses molaires et de la quantité de microgel

Après détermination de la teneur en macrogel, la solution a été diluée (0,2 mg/mL) avec du cyclohexane, stockée à l'abri de la lumière pendant 24 heures, puis filtrée à travers un filtre en fibre de verre de porosité 1 μm . Les solutions ont été injectées en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à raison de 100 μL pour le caoutchouc et 25 μL pour les étalons de polyisoprène. L'appareillage était composé d'un réservoir de solvant, d'un dégazeur (ERC 3112), d'une pompe (Waters 510), d'un injecteur automatique (Waters 717+), d'un détecteur UV (Waters 486, 220 nm), de 2 colonnes PLGEL (Polymer Lab, 30 cm x 7,8 mm, mixte A, 20 μm) thermostatées à 65 °C. Le tout était piloté par un micro-ordinateur et un logiciel Waters Baseline 815®. Le cyclohexane dégazé était utilisé comme phase mobile à 0,8 mL/min. Le temps d'acquisition était de 35 min. L'étalonnage a été réalisé avec neuf étalons de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse ayant des M_w de 3,8 à 3000 kg/mol (Polymer Standard Service).

En utilisant la détection UV en SEC, la surface du pic caoutchouc sur un chromatogramme donné est proportionnelle à la concentration de la solution (eq. II-2, loi de Beer-Lambert).

$$A = \epsilon l C \quad \text{eq. II-2}$$

A : absorbance

ϵ : coefficient d'extinction molaire

l : longueur de la cellule de mesure (cm)

C : concentration en g/L de la solution

Pour un échantillon donné, injecté en SEC, une droite d'étalonnage $S = f(C)$ (S : surface du pic caoutchouc, C : concentration de la solution injectée) obtenue à partir des étalons de polyisoprène donne la concentration de la solution après filtration. Ainsi, les concentrations de la solution avant filtration et après filtration sont connues et le taux de microgel, la fraction éliminée par filtration, peut être déterminée.

L'estimation de la teneur en microgel est donnée par le rapport (en %) de la masse du microgel ($m_{\mu g}$) à celle du caoutchouc mis en solution, m_0 (eq. II-3) :

$$\text{Microgel}(\%) = \frac{m_{\mu g}}{m_0} \times 100 \quad \text{eq. II-3}$$

Cependant, la masse du microgel ($m_{\mu g}$) est le produit de la masse de caoutchouc dans la solution (m_{sol}) et la fraction de cette phase (X_{inj} , en %) éliminée par filtration.

$$m_{\mu g} = m_{sol} \times X_{inj} \quad \text{eq. II-4}$$

Où

$$m_{sol} = m_0 - m_{MG} \quad \text{eq. II-5}$$

$$X_{inj} = \frac{[C]_s - [C]_{inj}}{[C]_s} \quad \text{eq. II-6}$$

m_{MG} : masse du macrogel (eq. II-1)

$[C]_s$: concentration de la solution diluée

$[C]_{inj}$: concentration de la solution diluée et filtrée (pour injection en SEC)

La masse du microgel dans l'équation II-4 devient alors :

$$m_{\mu g} = (m_0 - m_{MG}) \times \frac{[C]_s - [C]_{inj}}{[C]_s} \quad \text{eq. II-7}$$

La teneur en microgel (%) selon l'équation II-3 devient alors :

$$\text{Microgel}(\%) = \left(\frac{(m_0 - m_{MG}) \times \frac{([C]_s - [C]_{inj})}{[C]_s}}{m_0} \right) \times 100 \quad \text{eq. II-8}$$

$$= \frac{(m_0 - m_{MG})}{m_0} \times \frac{([C]_s - [C]_{inj})}{[C]_s} \times 100$$

$$= (100 - MG) \left(1 - \frac{[C]_{inj}}{[C]_s} \right) \quad \text{eq. II-9}$$

où MG est la teneur en macrogel (%) du couctchouc brut, et $[C]_{inj}$ est la concentration de la solution injectée après filtration, déterminée à partir de la droite d'étalonnage $S = f(C)$ obtenue avec les étalons polyisoprène.

2. CHARACTERISATION DES SUSPENSIONS (GRANULOMETRIE)

Une partie de l'étude concerne la détermination de la distribution granulométrique du latex naturel. Différents instruments basés sur la technique de diffusion dynamique de la lumière (DDL) ont été utilisés. Cette technique présente l'avantage d'être simple et rapide, mais son utilisation doit être considérée avec prudence. En effet, la détermination de la granulométrie de suspensions polydisperses est très délicate. Une validation des techniques basées sur la diffusion de la lumière a donc été effectuée, d'une part, en considérant une technique de mesure directe (la microscopie électronique à transmission, MET) et, d'autre part, en testant les instruments sur des suspensions de latex synthétique dont la forme et la taille étaient parfaitement connues. Une méthodologie précise a donc été mise en place avant l'analyse de la suspension complexe de latex naturel.

2.1. Préparation des échantillons

Des étalons de polystyrène ont été choisis en tant que latex synthétique pour effectuer la validation de la méthode. Trois étalons de tailles différentes ont été employés : 63, 373 et 949 nm. Chaque étalon de polystyrène est considéré monomodal, i.e. présentant une très faible polydispersité (Tableau II-1). A partir des étalons monomodaux, des mélanges ont été effectués afin d'estimer l'efficacité d'analyse des différents instruments de mesure :

- (i) les trois suspensions monomodales (63, 370, 949 nm) ;
- (ii) 3 suspensions binaires ont été préparées en mélangeant les solutions étalons: 63/373 (rapport de taille : 5,9), 63/949 (rapport de taille : 15) et 373/949 (rapport de taille : 2,5) dans une proportion 1:1 en volume ;
- (iii) un échantillon ternaire a été également préparé en mélangeant les trois étalons 63/373/949 dans une proportion 1:1:1 en volume.

Les échantillons de latex naturel ont été préparés en respectant le protocole suivant :

- le latex des champs (contenant 0,4% p/p d'ammoniaque) a été mélangé avec une solution de tensioactif (tween 20). La concentration en tensioactif correspondait à 1% de la concentration en caoutchouc sec dans le latex, de façon à obtenir une teneur en caoutchouc sec dans le latex égale à 25%.

- Cette solution a été centrifugée à 5000 g, pendant 1h à 19°C. Après centrifugation, deux fractions ont été obtenues ;
 - la phase crémeuse (dénommée la « crème » dans l'industrie du latex et qui correspond à la fraction 1 dans nos travaux) située dans la partie supérieure du flacon a été recueillie à l'aide d'une spatule et dispersée dans 30 mL de la solution de tween 20 à 1% p/p de caoutchouc sec.
 - la phase située dans le fond du flacon, dénommée « skim » et contenant le sérum a été recueillie avec une seringue et re-centrifugée à 30000 g pendant 1 h à 19°C. Après re-centrifugation, 2 phases apparaissent : la phase « skim » (qui correspond à la fraction 2) et la phase contenant principalement le sérum. La phase « skim » a été rassemblée avec une spatule puis dispersée dans 5 mL de tensioactif tween 20 à 1% p/p de caoutchouc sec.

Enfin, le latex de champ, les fractions 1 et 2 ont été analysées en terme de distribution granulométrique par le MET (analyse directe) et les instruments de DDL.

En ce qui concerne l'analyse réalisée par DDL, chaque échantillon a été dilué dans de l'eau déminéralisée. La mesure par HPPS 2.0 requiert une dilution de 0,7% p/p, tandis qu'une dilution égale à $2,5 \times 10^{-4}$ % p/p est nécessaire pour effectuer la mesure par le Zetasizer 3000 et l'Autosizer 4800. Avant d'effectuer les analyses, les échantillons ont été filtrés afin d'éliminer des poussières qui pourraient perturber les mesures. Les échantillons de latex synthétique 63, 373 et 63/373nm ont été filtrés au moyen d'un filtre dont la taille des pores est de l'ordre de 1 μm et les quatre autres échantillons de latex synthétiques (949, 63/949, 370/949, 63/370/949nm) ainsi que les échantillons de latex naturel ont été filtrés au moyen d'un filtre de 10 μm .

2.1.1. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique directe, qui présente l'avantage d'être bien maîtrisée. Elle peut être utilisée pour analyser la distribution granulométrique des systèmes colloïdaux, et la préparation des échantillons est légèrement plus compliquée que dans le cas des instruments de DDL. Le principal inconvénient de cette technique réside dans le fait qu'une analyse s'avère longue en comparaison aux techniques

DDL. En effet, si l'on souhaite obtenir un résultat pertinent, il est nécessaire de réaliser un nombre important de mesures pour obtenir une statistique satisfaisante. Par ailleurs, la préparation des échantillons peut altérer l'intégrité des particules de latex, surtout si celles-ci possèdent une température de transition vitreuse très faible et sont donc susceptibles de se déformer rapidement.

Dans le cadre de cette étude, le microscope à transmission utilisé était un JEOL1200 EXII ayant une tension de 100 kV. Un grossissement allant jusqu'à 250000 peut être atteint à partir d'un tel instrument de mesure. Les échantillons ont été préparés en respectant une dilution de 0,2 % p/p dans de l'eau déminéralisée, puis ils ont été déposés sur des grilles de cuivre. Ils ont ensuite été séchés à température ambiante. Pour obtenir des résultats pertinents en terme de distribution granulométrique, plus de 200 particules ont été analysées pour chaque échantillon. Une série d'images a donc été réalisée, chaque image contenant une dizaine de particules, et le diamètre des particules a été déterminé à l'aide du logiciel *Image Tool* téléchargeable gratuitement sur Internet et mis au point par des universitaires américains de l'Université du Texas (UTHSCSA, University of Texas Health Science Center in San Antonio). Le diamètre de particules ayant été déterminé par analyse d'image, la forme des particules constituait un paramètre important et nous avons vu que la préparation des échantillons pouvait altérer l'intégrité des particules. La T_g des particules de latex de polystyrène est de l'ordre de 100°C ; or l'analyse par microscopie a été réalisée à température ambiante. Par conséquent, les particules de polystyrène ne se sont pas déformées et sont restées parfaitement sphériques. L'analyse de leur taille n'a donc pas constitué un souci. En revanche, la T_g du latex de poly(*cis*-1,4- isoprène) est de l'ordre de -70°C, donc les particules étaient susceptibles de se déformer lors de leur dépôt sur la grille, et lors du séchage avant d'effectuer les mesures. Les images ont alors mis en évidence que la forme des particules de latex naturel n'étaient pas parfaitement sphériques, mais la déformation est néanmoins restée relativement faible. Une plus grande prudence a cependant été de mise lors de la détermination des distributions granulométriques par microscopie, dans le cas du latex naturel.

2.1.2. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

La technique de mesure employant la théorie de diffusion dynamique de la lumière présente plusieurs aspects, également appelées la Spectroscopie de corrélation de photons ou diffusion de la lumière quasi élastique. La technique de DDL est basée sur le fait qu'une particule disperse la lumière quand elle est exposée à un rayon laser. Contrairement au MET ou d'autres techniques de microscopie, qui sont des techniques de mesure directe, la DDL est une mesure indirecte de la taille des particules : en effet, c'est le diamètre hydrodynamique des particules qui est déterminé, celui-ci étant corrélé au coefficient de diffusion Brownien des particules dans une suspension plus ou moins diluée (le niveau de dilution requis dépend de l'instrument de mesure). Le diamètre hydrodynamique est également fonction de la force ionique du milieu car la particule se déplace entourée d'une couche d'ions et de contre ions qui assurent sa stabilité. La technique basée sur la DDL est très efficace lorsqu'il s'agit de déterminer la distribution granulométrique d'une suspension monodisperse mais l'analyse s'avère beaucoup plus délicate dans le cas d'une suspension polydisperse. Du reste, de très nombreux travaux ont démontré qu'à ce jour aucune technique basée sur la DDL n'est efficace à 100% pour analyser des échantillons polydisperses.

Dans une suspension très diluée, le mouvement des particules isolées est seulement dû au mouvement brownien, lequel dépend de la température. Quand une suspension diluée de latex est illuminée, l'intensité du rayon de lumière diffractée fluctue au cours du temps en raison du mouvement brownien des particules. La DDL consiste à mesurer l'intensité de ces fluctuations au cours du temps pour en déduire le coefficient de diffusion, D . Le diamètre hydrodynamique, $d(H)$ de particule peut être calculé à partir de ce coefficient de diffusion D en employant la relation Stokes-Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{eq. II-10}$$

k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et η la viscosité dynamique de la solution. Du fait de la double couche ionique entourant la particule, le diamètre déterminé par cette technique est légèrement supérieur au diamètre « vrai » des particules.

La théorie de mesure DDL a par ailleurs été abondamment décrite dans la littérature [Pecora, 1985; Berne, 1976; Brown, 1993]. Elle représente aujourd'hui la technique de mesure la plus rapide et la plus simple d'utilisation pour mesurer la granulométrie de suspensions, mais les résultats doivent être considérés avec beaucoup de prudence dès lors qu'il s'agit de suspensions au caractère polydisperse prononcé [Elizalde *et al.*, 2000].

Trois instruments de mesures commerciaux basés sur la DDL ont été utilisés pour analyser le diamètre moyen et la distribution granulométrique des échantillons. Chaque instrument (HPPS 2.0, Zetasizer 3000 et Autosizer 4800) sont des produits de la gamme Malvern Instrument. Ils se différencient par quelques spécificités, à savoir le degré de dilution nécessaire ou la flexibilité d'utilisation. Si le Zetasizer 3000 et l'Autosizer 4800 requièrent une dilution importante de l'échantillon avant analyse, l'HPPS 2.0 présente la particularité de pouvoir effectuer la mesure sur des échantillons beaucoup plus concentrés. Allié à sa petite taille, cela en fait un appareil maniable et extrêmement simple d'utilisation si l'on a à réaliser des mesures directement « sur le terrain ». Concernant l'angle de détection, il est fixé pour l'HPPS 2.0 et le Zetasizer 3000, respectivement à 173° et à 90° , sans aucune possibilité de le faire varier par l'utilisateur. En ce qui concerne l'Autosizer 4800, l'angle de détection peut varier de 30° à 140° par pas de 1° . L'HPPS 2.0 propose uniquement un algorithme pour effectuer la déconvolution du signal brut. En revanche, l'utilisateur des instruments de mesure Autosizer 4800 et Zetasizer 3000 dispose d'un choix de quatre algorithmes différents pour déconvoluer le signal.

Un algorithme est spécifiquement dédié à l'étude des échantillons monomodaux : l'algorithme Monomodal, qui est basé sur la méthode des cumulants. Cet algorithme prend en compte uniquement une population des particules, calcule un diamètre moyen et l'écart type de la distribution. Cet algorithme n'est donc pas approprié dans le cas de l'analyse des suspensions polydisperses.

L'algorithme Multimodal est potentiellement très efficace pour analyser des échantillons multimodaux, de même que l'algorithme CONTIN, le plus largement utilisé pour déterminer des distributions granulométriques. Cependant, son efficacité n'est pas toujours

suffisamment élevée, même s'il est reconnu pour donner des bons résultats dans le cas de distributions plutôt larges, lisses et continues [Malvern Instrument Ltd, 1997].

A priori, l'algorithme NNLS possède actuellement la meilleure résolution, et fournit en particulier des bons résultats dans le cas de distributions plutôt larges et multimodales. La plupart des études dédiée à l'analyse d'échantillons multimodaux ont utilisé cet algorithme [Schneider et McKenna, 2002 ; Bryant et Thomas, 1995 ; Bryant *et al.*, 1996].

Dans le cadre de notre étude, les échantillons monomodaux ont été analysés en utilisant les trois algorithmes suivants: Monomodal, CONTIN et NNLS. Les échantillons multimodaux ont été analysés par les algorithmes Multimodal, CONTIN et NNLS. Cependant, l'algorithme Multimodal n'a donné des résultats probants dans le cas des échantillons multimodaux, et seuls les résultats obtenus par CONTIN et NNLS ont été présentés.

Par défaut, les distributions fournies par les instruments de mesure DDL sont présentées en pourcentage d'intensité, puisque l'analyse elle-même est basée sur l'intensité de lumière dispersée par les particules. L'intensité de dispersion étant proportionnelle au diamètre hydrodynamique des particules à la puissance 6, les grosses particules sont plus visibles que les petites avec ce mode de représentation, le pic de la distribution relatif aux grosses particules étant plus important que celui lié aux petites. L'HPPS 2.0 fournit uniquement une distribution en pourcentage d'intensité, alors que le Zetasizer 3000 et l'Autosizer 4800 permettent de représenter les distributions en pourcentage volumique et pourcentage en nombre. L'hypothèse de sphéricité des particules est alors posée pour changer de représentation, ce qui pose rarement des problèmes lorsque l'on analyse des suspensions de latex.

Les distributions granulométriques déterminées par le MET peuvent être présentées en pourcentage en nombre et en pourcentage volumique. Les conditions d'analyses sont présentées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Condition d'analyses

Instruments	Concentration d'échantillon (% p)	Angle de détection (°)	Température de mesure (°C)	Algorithme
HPPS	0.73	173	25	HPPS 2.0
Zetasizer	2.5×10^{-4}	90	25	Monomodal
Autosizer	2.5×10^{-4}	30-140	23	CONTIN NNLS Multimodal

3. PREPARATION DES LATEX A ETUDIER

Trois types d'échantillons ont été étudiés (Figure II-2) :

- Latex des champs non lavé à 60 % en DRC (LCNL),
- La crème ou « fraction 1 » centrifugée une (F1_1C) ou deux fois (F1_2C),
- Le skim ou « fraction 2 » centrifugée deux fois (F2_2C),
- Le mélange 50/50 fraction 1 et fraction 2 (F1F2_2C).

Pour contrôler au mieux l'homogénéité de l'épaisseur des films obtenus avec les différents échantillons, tous les latex (LCNL, F1_1C, F1_2C et F2_2C) ont été préparés avec un DRC environs de 60 %.

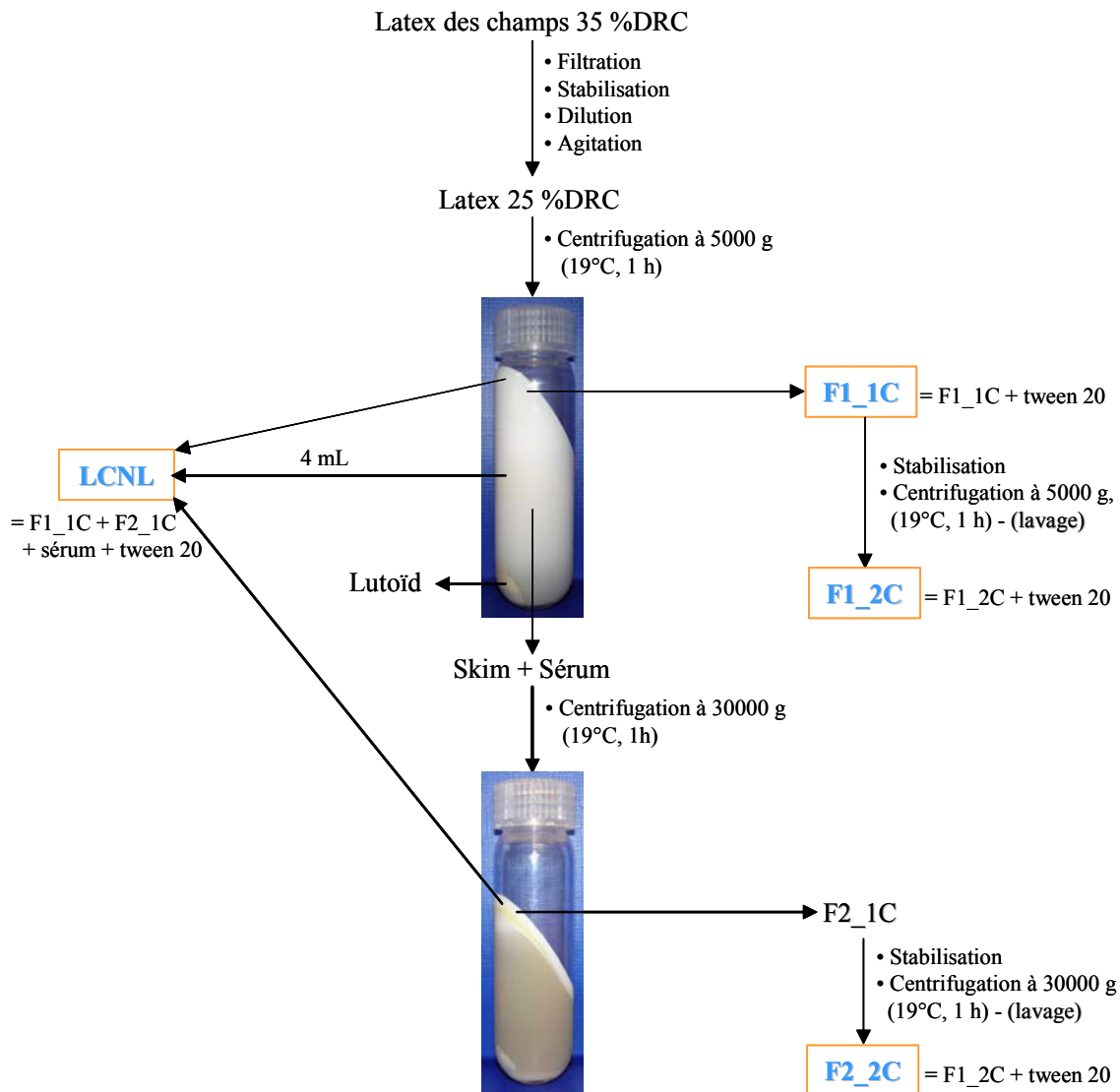


Figure II-2 : Processus de préparation des échantillons

3.1. Préparation du latex des champs à DRC 25%

Cinquante grammes de latex des champs ont été filtrés sur un tamis métallique en acier inoxydable (ouverture moyenne des mailles : 180 μ m). Ensuite, 21 g de ce latex filtré ont été placés dans un bêcher de 100 mL et 0,25 mL de solution de KOH à 10% a été ajoutée puis 9 mL d'une solution de Tween 20 (0,0375 g dans 9 mL d'eau). L'ensemble a été maintenu sous agitation modérée à l'aide d'un barreau aimanté pendant environ 10 min afin de bien disperser le tensioactif dans le latex. La teneur finale en caoutchouc sec (DRC) de ce latex était d'environ 25 %.

3.2. Latex des champs non lavé (LCNL)

Cet échantillon correspond au latex des champs brut, c'est celui qui renferme le plus de composés non isoprène et notamment des protéines. La procédure la plus simple aurait été de centrifuger le latex des champs brut directement à 30000 g. Ceci n'a pas été possible car le latex, et notamment la crème, coagulait pendant la centrifugation à 30000 g. Il a été donc nécessaire de centrifuger d'abord à 5000 g afin de récupérer la crème (fraction 1) non coagulée et ensuite à 30000 g pour concentrer le skim (fraction 2). Trente grammes de latex des champs à 25% de DRC (cf. § 3.1) ont été mis dans un tube de centrifugeuse (capacité 50 mL) puis centrifugés à 5000 g (19°C, 1 heure) afin de séparer les grosses particules de latex (Fraction 1) des autres fractions. Après centrifugation, la suspension présentait trois phases (crème ou fraction 1, skim + sérum et lutoïdes). Quatre millilitres de la phase renfermant le skim et le sérum ont été prélevés à la seringue et mis dans un flacon, le reste a été prélevé et mis dans un tube de centrifugeuse. La crème (ou fraction 1) a été récupérée à la spatule et dispersée dans le flacon contenant les 4 mL de skim et de sérum et puis bien agité par agitation « Vortex » pendant 3 min. Afin de séparer les petites particules (skim) du sérum, la phase renfermant le mélange de skim et de sérum a été centrifugée à nouveau à 30000 g (19°C, 1 heure). Après centrifugation, deux phases étaient obtenues (skim et sérum, Figure II-2), le sérum a été prélevé à la seringue. Le skim a été récupéré à la spatule et dispersé dans le flacon contenant les 4 mL de skim et sérum et la fraction 1. Ce latex reconstitué a été ensuite filtré sur un tamis métallique en acier inoxydable (ouverture moyenne des mailles de 180 µm).

Pour obtenir 100 mL de LCNL à 60% DRC, il faut utiliser environ 300 g de latex des champs à 25% DRC (i.e. 10 tubes de centrifugeuse de 30 g chacun).

3.3. Les fractions 1 (crème) et 2 (skim)

Après centrifugation, ces différentes fractions sont remises dans de l'eau déminéralisée renfermant du tween 20 afin d'éliminer une partie des composés non isoprènes du sérum (protéines, sucres, etc.). Le fait de centrifuger une fois ou deux fois permet d'écarter une quantité plus ou moins importante des protéines [Southorn, 1961 ; Sakdapipanich *et al.*, 2002]. Quatre échantillons ont été préparés :

- F1_1C : Fraction 1 (ou crème) centrifugée une fois à 5000 g,
- F1_2C : Fraction 1 (ou crème) centrifugée deux fois à 5000 g,
- F2_2C : Fraction 2 (ou skim) centrifugée une fois à 5000 g puis deux fois à 30000 g,
- F1F2_2C : mélange 50 / 50 en masse de F1_2C et F2_2C.

Trente grammes de latex des champs à 25% de DRC (cf. § 3.1) ont été placés dans un tube de centrifugeuse (capacité 50 mL) puis centrifugés à 5000 g (19°C, 1 heure). Après centrifugation, la suspension présentait 3 phases (crème ou fraction 1, skim + sérum et lutoïde, Figure II-2). La phase renfermant le skim mélangé au sérum a été prélevée à la seringue et mise dans un tube de centrifugeuse. Afin d'obtenir chaque échantillon, les différentes étapes décrites ci-après ont été nécessaires.

- **F1_1C** : La crème a été récupérée à la spatule et dispersée dans un flacon de 20 mL renfermant 4 mL d'une solution aqueuse (eau déminéralisée) de tween 20 à 0,75 % p/p (de tween 20 dans la solution). La suspension a été ensuite bien agitée par agitation « Vortex » pendant 3 min. Le latex ainsi obtenu a été filtré sur un tamis métallique en acier inoxydable (ouverture moyenne des mailles de 180 µm).

Pour obtenir 100 mL de Fraction 1 à 60% DRC, il faut utiliser environ 300 g de latex des champs à 25% DRC (i.e. 10 tubes de centrifugeuse de 30 g chacun).

- **F1_2C** : Le latex F1_1C (à la concentration 25%) est à nouveau centrifugé à 5000 g (19°C, 1 heure). Après centrifugation, la phase aqueuse a été soutirée à la seringue, la crème récupérée et mise à nouveau en suspension dans un flacon de 20 mL renfermant 4 mL d'une solution aqueuse (eau déminéralisée) de tween 20 à 0,75 % p/p (de tween 20 dans la solution). Cette fraction a été filtrée sur un tamis métallique en acier inoxydable (ouverture moyenne des mailles de 180 µm).

Pour obtenir 100 mL de Fraction 1 à 60% DRC, il faut utiliser environ 360 g de latex des champs à 25% DRC (i.e. 12 tubes de centrifugeuse de 30 g chacun).

- **F2_2C** : Afin de préparer cette fraction, la phase renfermant le skim et le sérum (Figure II-2), obtenue après la première centrifugation à 5000 g, à été centrifugée à 30000 g (19°C, 1 heure). Deux phases sont obtenues (Figure II-2, tube 2), le sérum a été prélevé à la seringue, le skim récupéré à la spatule et dispersé dans un flacon de 10 mL renfermant du tween 20 à 0,08 % masse (de tween 20 dans la solution). Le latex ainsi obtenu est à nouveau centrifugé à 30000 g (19°C, 1 heure). Après centrifugation, la phase aqueuse à été soutirée à la seringue, le skim récupéré et mis à nouveau en suspension dans un flacon de 10 mL renfermant 2 mL d'une solution aqueuse (eau déminéralisée) de tween 20 à 0,4 % masse (de tween 20 dans la solution). Cette fraction a été filtrée sur un tamis métallique en acier inoxydable (ouverture moyenne des mailles de 180 µm).

Pour obtenir 60 mL de latex à 60% DRC, il faut utiliser environ 1200 g de latex des champs à 25% DRC (i.e. 40 tubes de centrifugeuse de 30 g chacun).

- **F1F2_2C** : Les latex modèles F1_2C et F2_2C ont été mélangés à raison de 50% (en masse) de chaque.

4. PREPARATION DES LATEX FORMULES POUR LA VULCANISATION

La formule retenue est très proche de la formule classique proposée pour les gants de chirurgiens [Pendle et Gorton, 1982] (Tableau II-3). Le taux de ZnO a été augmenté à 1 %, au lieu de 0,5%, pour renforcer son effet.

Tableau II-3 : Formulation de vulcanisation pour le latex naturel

Produits	Préconisée base sèche 100	Formule choisie Base sèche 100	Formule choisie Base sèche 30
60 % NR latex	167	167	30
10 % KOH solution	3	3	0,54
20 % laurate potassium solution	1	1	0,18
50 % sulfure dispersion	1	1	0,18
50 % diéthylldithiocarbamate de Zn	1,5	1,5	0,27
50 % oxyde de zinc	0,5	1	0,18

4.1. Préparation de la formule maître

Les différents agents de vulcanisation (Tableau II-4) ont été ajoutés dans un broyeur à bille (Dangoumill 300, PROLABO). Le mélange a été agité quatre fois deux minutes avec une période de repos d'environ 2 minutes entre chaque agitation. La suspension obtenue avait l'apparence d'une mousse de couleur jaune clair.

Tableau II-4 : Proportions des différents agents de vulcanisation pour la formule maître.

Agents	Quantité (g)
Soufre	7,2
ZnO	7,2
Vulkacit LDA ^(a)	10,7
solution aqueuse de caséine à 10% (pH 10)	15
eau déminéralisée	10

^(a) diéthylthiocarbamate de zinc (DEDC)

4.2. Formulation du latex

Il est capital d'ajouter en premier, au 30 g de latex, les deux stabilisants : 0,54 g de la solution aqueuse de KOH (10%) et 0,18 g de la solution de dodecyl sulfate de sodium (20 %) et puis d'agiter avec l'agitateur à l'aide d'un barreau aimanté pendant environ 5 min afin de bien disperser le tensioactif. Ensuite, 0,625 g de la formule maître a été additionné au latex. Le mélange a été agité avec l'agitateur rotatif (Heildolph REAX2) position 1,5 (environ 24 tours/min) pendant 48 heures.

5. PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR LA PREPARATION DES FILMS

5.1. Séchoir de séchage

Le montage expérimental utilisé pour sécher les films de latex est schématisé sur la Figure II-3 [Menut, 2003]. L'air fourni par le réseau de l'université (6-7 bar) est d'abord filtré sur une cartouche filtrante (A) permettant d'éliminer les huiles et les impuretés éventuellement présentes. Un manomètre (B) permet de fixer la pression en amont du circuit à 3 bar. Un débitmètre à bille Brooks muni d'un tube R-6-15-A (C) contrôle le débit gazeux : les débits communiqués seront ceux mesurés au niveau de ce débitmètre. Comme cet air présente une humidité relative de l'ordre de 6 à 7% (à 20°C), il est asséché en D dans une colonne de Driérite : à sa sortie, l'humidité est considérée nulle.

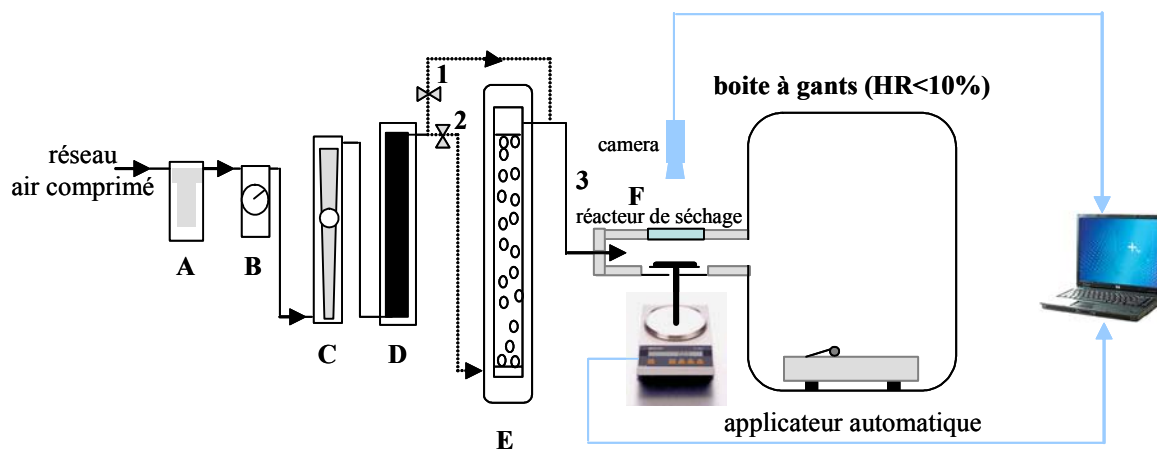


Figure II-3 : Banc d'élaboration à température et humidité contrôlées : (A) cartouche filtrante, (B) manomètre détendeur, (C) débitmètre, (D) colonne de Driérite, (E) colonne d'eau et (F) séchoir de séchage

L'air peut ensuite être envoyé via le trajet n°1 dans une canalisation chauffée n°3 qui élève sa température avant l'entrée dans le séchoir de séchage (F), ce qui permet un séchage du matériau sous air sec. Une autre possibilité consiste à envoyer l'air via le chemin n°2 dans une colonne d'eau (E) thermostatée munie à sa base d'un fritté (type P3) permettant de générer des petites bulles d'air dans la colonne. A sa sortie, celui-ci s'est chargé en vapeur d'eau et il est envoyé, via la canalisation n°3 (chauffée pour élever sa température et éviter la

condensation de l'eau sur les parois), dans le réacteur de séchage (F). Dans ce système, le contrôle de l'humidité relative (HR) dans le réacteur de séchage s'opère par le contrôle de la température de la colonne d'eau. En effet, à la sortie de la colonne d'eau, thermostatée à la température T_{Ce} , l'air est saturé en eau. La pression de vapeur en eau est donc égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à cette température, $p_{T_{Ce}}^{sat}$. Indépendamment, nous imposons dans le réacteur de séchage une température T_{Rs} . Ainsi, dans le réacteur de séchage, l'HR peut s'exprimer par la relation :

$$HR = \frac{p_{T_{Ce}}^{sat}}{p_{T_{Rs}}^{sat}} \times 100 \quad \text{eq. II-11}$$

dans laquelle $p_{T_{Rs}}^{sat}$ est la pression de vapeur saturante de l'eau à la température régnant dans le réacteur. La température dans le réacteur étant fixée à 40°C, nous pouvons contrôler l'HR dans cette enceinte en imposant la température nécessaire dans la colonne d'eau. L'HR peut ainsi théoriquement évoluer dans une gamme allant de 9 à 100% pour des températures d'eau allant de 1°C à 40°C. En pratique, un étalonnage est nécessaire pour associer à une température du bain thermostaté (qui contrôle la température de la colonne d'eau) une HR donnée dans le réacteur, car un écart avec la valeur théorique est toujours observé. Il est dû d'une part à l'évaporation de l'eau qui provoque un refroidissement, et d'autre part aux inévitables pertes de chaleur qui se produisent malgré le fait que le bulleur soit isolé à l'aide d'une couche de laine de céramique.

Le séchoir de séchage permet de suivre les variations de masse de l'échantillon et de prendre des photographies à intervalles de temps réguliers au travers d'une vitre posée sur la partie supérieure. Le séchoir est monté à l'extérieur de la boîte à gant, plaqué contre celle-ci, de sorte que nous pouvons introduire l'échantillon dans le réacteur depuis la boîte à gants sans exposer le film à l'atmosphère ambiante. L'air circulant dans le réacteur est donc directement évacué dans la boîte à gant, comme indiqué au-dessus. Les plaques utilisées ont des côtés de 10,5 cm et une épaisseur de 3 mm ; elles sont posées sur des rails mobiles, ce qui permet de les introduire dans l'enceinte et de les retirer au moment désiré, par le déplacement de cette partie mobile.

Un thermocouple a été introduit dans le réacteur, qui permet de maintenir une température de 40°C, isolé par une couche de laine de céramique. La réalisation de photographies du film au travers de la vitre est possible en soulevant un capot mobile, chauffant et isolant, qui est rabattu une fois la photographie prise, pour éviter un refroidissement de l'enceinte au travers de cette vitre, et la condensation d'eau sur sa face interne. Pour toutes les expériences réalisées dans ce banc d'élaboration, le débit a donc été fixé à 3,3 L.min⁻¹. Ce débit correspond à une vitesse moyenne de l'air dans le réacteur de l'ordre de 2,77 x 10⁻² m.s⁻¹ et un nombre de Reynolds de 50 si nous considérons une section de 21,2 cm² et un diamètre hydraulique de 2,86 cm.

Pour évaluer la surface du film, des photographies sont prises à travers la vitre du réacteur à l'aide d'une caméra couleur mono CCD KAPPA ½", connectée à un ordinateur. L'enregistrement des images a été réalisé à l'aide des logiciels Archimed Pro (vision en temps réel) et Replay (réalisation de séquences d'enregistrements d'image) de Microvision Instruments.

Le séchoir est équipé pour permettre de peser en continu l'échantillon au cours du temps de séchage. Pour ce faire, une balance Précisa XB 320 M (précision 0,001 g) est utilisée. Elle est reliée à un ordinateur doté du logiciel Balint qui enregistre automatiquement la masse de l'échantillon à intervalles réguliers.

5.2. Elaboration du film

L'élaboration de film a été réalisée dans le réacteur de séchage à température et humidité contrôlée (Figure II-3). Une plaque de verre propre (lavée à l'eau distillée et à l'éthanol avant utilisation) a été maintenue dans le réacteur pendant 15 min pour la mettre à température, puis la balance a été tarée. La plaque de verre est sortie à la boîte à gant pour effectuer l'étalement de la solution. Environ 2 mL d'échantillon sont disposés sur la plaque de verre, puis étalés à l'aide d'une barre calibrée qui permet d'étaler la solution de façon homogène à l'épaisseur désirée, soit 160 µm. Le film est ensuite placé dans le réacteur, puis séché jusqu'à ce que sa masse n'évolue plus. Pendant le séchage, la masse du film est recueillie à intervalle de temps régulier (1 min). Des photographies du film sont également recueillies en début et en fin de séchage afin de mesurer la surface du film.

A partir de la masse M de l'échantillon, la teneur en matière volatile N_s est calculée. Elle représente la masse d'eau par masse de matière sèche à chaque instant t :

$$N_s = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{MS}}} = \frac{(M - m_{\text{MS}})}{m_{\text{MS}}} \quad \text{eq. II-12}$$

où

m_{MS} : masse de matière sèche de l'échantillon (g)

m_{eau} : masse en eau (g)

La masse de matière sèche est calculée à partir de la teneur totale en solide donnée pour chaque suspension ou TSC. Enfin, le flux d'eau est calculé par la formule suivante :

$$\text{Flux} = \frac{1}{A} \left(\frac{dN_s}{dt} \right) \quad \text{eq. II-13}$$

A : aire du film (m^2)

t : temps (s)

A partir des photos enregistrées par la caméra couleur mono CCD KAPPA $\frac{1}{2}$, la surface du film est déterminée à l'aide du logiciel *Image Tool*, déjà présenté. Un étalonnage a été réalisé via une règle graduée.

5.3. Vulcanisation du film

Après séchage, les films ont été vulcanisés à l'étuve à 120°C pendant 20 min et stockés dans un dessiccateur pour revenir à température ambiante. Les films ont été couverts d'un papier aluminium, pour les protéger des UV, jusqu'à leur utilisation.

6. CARACTERISATION DES FILMS PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

6.1. Principe de l'analyse

La microscopie à force atomique (AFM) a été inventée en 1986 par G. Binnig [Langmuir, 1920]. Sa découverte est dérivée du microscope à effet tunnel, puisque l'on détecte des forces agissant entre une pointe sonde et la surface du matériau étudié au lieu d'un courant tunnel. Il présente l'intérêt de pouvoir analyser des surfaces de matériaux isolants avec une très bonne résolution spatiale. L'analyse est de nature non destructive.

6.2. Principe du dispositif expérimental

Il est représenté sur la Figure II-4. L'échantillon à analyser est maintenu par aspiration sur des cales piézoélectriques qui assurent son déplacement spatial. L'ensemble est disposé sur une table à trois degrés de liberté permettant le positionnement initial.

La pointe d'analyse est de forme variable. Elle est solidaire d'un micro levier long de quelques centaines de microns. La pointe et le micro levier sont fixes, le balayage de la surface s'effectue grâce au déplacement de l'échantillon obtenu par action sur les cales piézoélectriques.

Pour un matériau donné, la pointe sonde étant distante de la surface de quelques nanomètres, à de telles échelles l'interaction prédominante est de nature électromagnétique et fonction de la distance entre l'extrémité de la pointe et l'échantillon. L'interaction de la pointe avec la surface est mesurée par la déflexion du levier. Ce levier peut être défléchi sous l'action de forces de différente nature : Van der Waals, électrostatique, chimique, etc. Un système optique associé permet de mesurer ces déflexions du levier. Les forces mises en jeu dans ce type de microscope sont typiquement de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-10} Newton. Pour le balayage horizontal, en fonction du paramètre régulé et de sa valeur de régulation, un système d'asservissement va déplacer l'échantillon (ou la pointe, selon les appareils) de manière à ramener le rayon de lumière réfléchi au centre du photodétecteur. Pour la topographie, on utilise la linéarité des transducteurs piezo-électriques dont les déplacements sont

proportionnels aux tensions de commande. La détection des mouvements de l'échantillon permet ainsi d'accéder à une information tridimensionnelle de la surface.

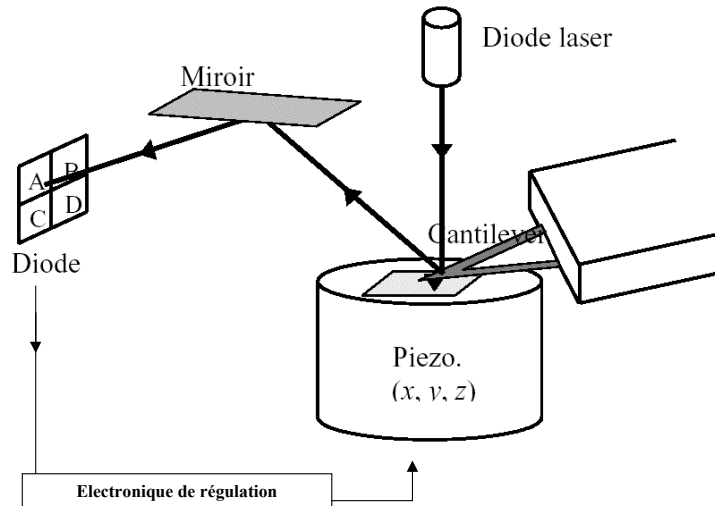


Figure II-4 : Schéma de principe de l'AFM

Les caractérisations réalisées dans le cadre de ce travail ont été effectuées au Laboratoire de Microscopie en Champ Proche, à l'Université de Montpellier II. L'appareil utilisé au cours de notre étude est un appareil commercial de type Nanoscope III A Dimension 3100, large sample, à pointe balayée, de la société Digital Instruments. Afin de réduire le rapport signal sur bruit, cet AFM est équipé d'un caisson acoustique servant à isoler le système des bruits extérieurs. L'AFM est posé sur un marbre afin d'éliminer des vibrations parasites (type vibrations basses fréquence du bâtiment par exemple). Pour le repérage et le déplacement des échantillons, cet AFM est équipé d'un système optique et d'une platine de déplacement XY équipée d'un moteur pas à pas. Le schéma de principe du microscope à force atomique est présenté dans la Figure II-4. Sous l'effet d'un potentiel, les céramiques piézo-électriques permettent le déplacement de l'échantillon. La pointe sonde et le levier sont réalisés par des techniques dérivées de la microélectronique. Les pointes utilisées sont en nitrure de silicium (Si_3N_4), pyramidales à base carrée ($4\text{ }\mu\text{m}$), de $3\text{ }\mu\text{m}$ de hauteur et elles sont installées à l'extrémité d'un levier triangulaire en Si_3N_4 , de coefficient de raideur normale $k_N = 0.12\text{ N/m}$. Il existe des micro leviers de différente flexibilité, selon le type d'échantillon à étudier ou le type de mesures à effectuer. Ce sont les caractéristiques géométriques du levier qui déterminent le coefficient de raideur k de la sonde. C'est une caractéristique importante

puisque plus le coefficient de raideur est faible plus la sensibilité du levier sera grande. Le système de détection optique consiste en un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du micro levier. Le faisceau laser qui arrive sur le levier est réfléchi par un miroir sur une photo détectrice constituée de quatre cadrans de photodiodes, permettant par ce biais de séparer les fléchissements normaux dus aux forces verticales des fléchissements latéraux résultats des forces tangentielles. En l'absence de force, cette réflexion se fait au centre du photo détecteur et sous l'effet des forces appliquées sur le levier, la nouvelle valeur du point d'impact du faisceau réfléchi est alors enregistrée.

Le système d'asservissement permet de maintenir constante, soit la déflexion du levier, soit la distance pointe sonde / échantillon ou enfin la hauteur de balayage. Les images observées sont affichées sous forme d'une image de 512 points par ligne. Les variations de hauteur ou de phase se traduisent par des couleurs ou les parties claires représentent les niveaux les plus élevés. Dans l'éventualité où les variations de topographie seraient indétectables, les images en frottement permettent de distinguer les différentes variations de nature physico-chimique de la surface. Cette notion de friction sera développée plus loin.

6.3. Les forces d'interaction

Afin de comprendre le lien entre la nature et la portée des interactions, ce paragraphe rappelle brièvement les forces qui entrent en jeu. Le potentiel d'interaction entre deux atomes distants de r s'écrit :

$$U(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad \text{eq. II-14}$$

où A et B sont des constantes, n et m des entiers.

Le premier terme représente la partie répulsive de l'interaction et le second la partie attractive. Le potentiel de Lennard-Jones avec $n = 12$ et $m = 6$ est la forme la plus connue de ce type de potentiel.

Les forces attractives, à longue portée, sont principalement les forces de Van der Waals [Blodgett, 1935]. Il y a trois contributions dipolaires aux forces de Van der Waals. La première est la polarisation due à certains atomes ou molécules possédant un moment multipolaire permanent. L'interaction est de type dipôle permanent-dipôle permanent (force d'orientation de Keesom). Ces atomes ou molécules peuvent créer des moments dans des molécules non polaires, ce qui constitue la seconde contribution à ces forces. L'interaction dipolaire est de type dipôle permanent-dipôle induit (force d'induction de Debye). Enfin, il y a la dispersion qui correspond à la polarisation instantanée créée par les fluctuations de la position des atomes autour du noyau. L'interaction est alors du type dipôle induit-dipôle induit (force de dispersion de London). De telles forces peuvent agir sur des distances supérieures à la centaine de nanomètres et sont suffisamment fortes pour provoquer une déflexion du levier.

Les forces répulsives sont à courte portée (quelques angströms au plus) et résultent du principe de Pauli qui exclut la présence au même endroit de deux électrons dans le même état quantique, ce qui pourrait inévitablement arriver lorsque la pointe se trouve à quelques angströms de la surface, c'est à dire lorsque l'on se retrouve en situation d'interpénétration des nuages électroniques. C'est en opérant dans le mode répulsif, pour lequel les forces dépendent fortement de la distance, que l'on obtient la meilleure résolution.

6.4. Les modes de fonctionnement de l'AFM

Il existe trois grands modes classiques de caractérisation de la topographie des surfaces. Mais avant de présenter ces différents modes, nous discuterons les courbes « d'approche-retrait » ou « force-distance ».

6.4.1. Les courbes d'approche-retrait

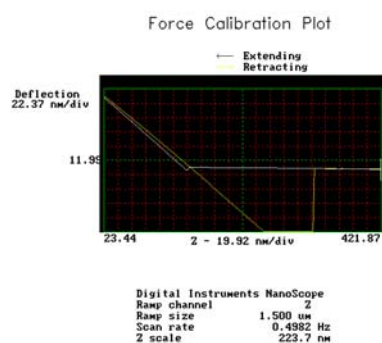
Ces courbes sont obtenues en modulant la position verticale de l'échantillon et en enregistrant les déflexions du levier. Une courbe typique de déflexion du levier est présentée dans la Figure II-5.

Un étalonnage préalable consiste à corrélér le « setpoint » avec la force normale. Le « setpoint » correspond à une tension issue des photodiodes. Cette tension elle même est liée à une position du spot laser sur les photodiodes.

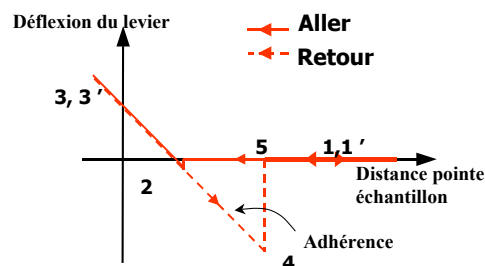
La partie horizontale à droite de la courbe correspond, tant à l’aller qu’au retour, à une déflexion nulle du levier. Loin de la surface, les forces d’interaction sont très faibles (1). En phase d’approche, lorsque la distance pointe-échantillon diminue, le levier fléchit progressivement. Le levier est soumis aux forces attractives de la surface jusqu’au contact avec celle-ci (2) (attraction électrostatique). Si la force appliquée augmente, le levier se courbe alors vers le haut car il est maintenant soumis aux forces répulsives (3). On observe alors une linéarité entre la déflexion et le déplacement.

En phase de retrait, la courbe de déflexion suit le même chemin qu’à l’aller (3’) mais dépassera la limite du point de contact. Lorsque la force du ressort de levier devient supérieure à la force d’interaction (attractive), il y a décrochage de la pointe (4). La pointe redevient de nouveau libre en l’absence d’interaction (1’). L’hystérésis observée traduit les propriétés d’adhérence dans des conditions expérimentales données. Pour une tension de consigne imposée, l’asservissement impose une déflexion du levier. La pointe étant en contact avec la surface de l’échantillon, la force normale est déterminée en chaque point de la courbe d’approche retrait par une méthode graphique et en appliquant la loi de Hooke :

$$F_N = k_N \Delta z \quad \text{eq. II-15}$$



A



B

Figure II-5 : Courbes d’approche-retrait A : Allure typique sur une surface dure à l’air, B : Représentation schématique.

6.4.2. Le mode contact

Ce mode correspond au cas où la pointe est en contact, i.e. lorsqu'une interaction « répulsive » significative est détectée, avec l'échantillon (partie linéaire de la courbe de déflexion). Deux méthodes distinctes permettent d'accéder aux images topographiques.

- Le mode dit à déflexion constante: la déflexion du microlevier est maintenue constante. L'exploration de la surface s'effectue donc à force d'interaction constante dans le cas d'une surface dure homogène. Ceci se fait par l'intermédiaire d'une boucle de rétroaction qui dilate ou contracte les cales piézoélectriques, la topographie s'obtenant alors par les variations des tensions de commande. La précaution majeure est de régler de manière optimale la boucle d'asservissement pour que celle-ci compense le plus rapidement possible les variations de déplacement du microlevier, permettant ainsi d'avoir une vitesse de balayage la plus grande possible.
- Le mode dit à hauteur constante: la position de la céramique piézoélectrique est maintenue constante. On enregistre le mouvement vertical du levier et l'image est obtenue par les variations du signal sur la photodiode, induites par les variations de l'interaction. Un tel mode est plus adapté à des échantillons peu rugueux, pour éviter que de brusques variations de topographie ne détériorent la pointe, et permet une vitesse de balayage plus grande, car c'est l'inertie du levier qui impose la vitesse de déplacement de l'échantillon.

6.4.3. Le mode non-contact

En mode contact la pointe risque d'endommager l'échantillon et de conduire éventuellement à des interprétations erronées. C'est le cas pour des échantillons mous (polymères, élastomère, etc.) ou fragiles (échantillons biologiques) où il existe un risque de modification de la surface par l'appui de la pointe. Le mode non-contact consiste à faire vibrer le microlevier à sa fréquence de résonance, à l'aide d'un élément piézoélectrique [Blodgett et Langmuir, 1937].

L'amplitude des oscillations reste suffisamment faible, quelques nanomètres, pour que le levier soit en régime attractif, sans qu'aucun contact n'ait lieu. A une distance z de la

surface, la force attractive (F_{att}) modifie la raideur effective (k_{eff}) du levier, de raideur en flexion (k_F), selon la relation :

$$k_{eff} = k_F - \frac{\partial F_{att}}{\partial z} \quad \text{eq. II-16}$$

Il résulte alors une variation de la fréquence de résonance et donc une variation de l'amplitude de vibration. C'est l'asservissement de cette dernière qui nous donnera l'image topographique.

6.4.4. Le mode contact intermittent

Ce mode de fonctionnement spécifique, introduit en 1993, est plus souvent appelé « tapping mode » [Barraud *et al.*, 1993].

Son principe de base diffère du mode non-contact juste par l'amplitude de vibration qui est plus grande dans ce cas. La pointe touche ponctuellement la surface sur une courte durée. Elle passe ainsi périodiquement du régime attractif au régime répulsif. Les leviers utilisés ont des caractéristiques différentes: ils sont plus rigides et permettent de travailler dans des domaines de fréquences plus élevés (jusqu'à 300 kHz). Ce mode permettant de s'affranchir de la friction, est associé au mode dit de « contraste de phase » qui consiste à déterminer les variations de phase entre le signal exciteur et la réponse du microlevier. La résolution est meilleure qu'en mode non-contact. L'interprétation des images reste essentiellement qualitative car bien que de nombreuses modélisations mettent en avant le lien des propriétés viscoélastiques de l'échantillon avec le contraste de phase, la formation des images est souvent source de controverses et les interprétations divergent.

6.5. Application de l'AFM aux études nanotribologiques

Puisque l'AFM est sensible à différentes forces agissant entre la pointe et la surface, il y a eu une extension des possibilités de cette technique à l'étude d'informations physiques très locales, autres que les caractéristiques structurales : grandeurs mécaniques [Rossilio *et al.*, 1997] tribologie [Zhang *et al.*, 2002], propriétés électriques ou magnétiques [Roberts, 1990 ; Adamson, 1990].

La tribologie est la science qui rend compte des problèmes de frottement et d'adhésion. Les concepts d'adhésion et de friction, font partie de notre vie quotidienne et à l'échelle macroscopique les lois générales qui régissent ces phénomènes sont bien établies. L'interaction d'un objet nanométrique avec une pointe AFM demande une approche différente car les forces mises en jeu ne sont pas les mêmes. Dans les paragraphes qui suivent, la présentation des concepts ne se veut pas exhaustive mais permet l'introduction des éléments utiles à la discussion des résultats expérimentaux.

6.5.1. La notion d'adhésion

Les forces adhésives concernent les forces présentes lorsque deux corps sont en contact. L'adhésion tend à maintenir le contact entre ces deux corps mais c'est une notion complexe [Schifferer *et al.*, 1988] qui fait intervenir plusieurs types de forces. La présence d'une couche liquide sur une surface donne naissance à des forces de double couche, d'hydratation, et la plus connue d'entre elles est en particulier la force de capillarité [Blodgett, 1935]. Cette force ne doit pas être négligée lors d'observations réalisées dans les conditions ambiantes. L'humidité de l'atmosphère ambiante (en général de 30 à 60 %) induit une condensation capillaire au niveau de la zone de contact entre la pointe et la surface. Considérons le cas où la hauteur h du ménisque, de rayon de courbure r , est petite devant le rayon de courbure R de la pointe (Figure II-6). La formation d'un ménisque de liquide, de tension de surface γ conduit à l'apparition d'une force attractive qui s'écrit :

$$F_{\text{capillarité}} = 2\pi R h \frac{\gamma}{r} \quad \text{eq. II-17}$$

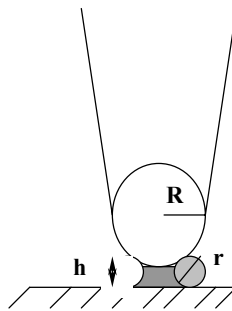


Figure II-6 : Représentation schématique du ménisque d'eau sur une pointe d'AFM

Pour des valeurs typiques $R = 30 \text{ nm}$, $r = 2 \text{ nm}$, $h = 1 \text{ nm}$ et $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ (eau), la force de capillarité est de 8 nN et nous devons la prendre dès lors en considération. La force de capillarité a pour effet d'augmenter l'adhérence. L'effet de la capillarité peut être annulé en travaillant sous ultra-vide, sous atmosphère sèche ou en solution.

6.5.2. La friction

En mode contact, les forces latérales provoquent également une déflexion du levier [Hochapfel *et al.*, 1992] (Figure II-7). Cette déflexion peut être détectée en mesurant le signal différentiel issu des segments horizontaux du photodétecteur. Pour des surfaces « dures », il est possible d'enregistrer simultanément le signal de torsion dans le sens aller et retour du balayage, pour des valeurs de force appliquées différentes. Nous réalisons ainsi l'acquisition de 3 images (topographie, sens aller et sens retour).

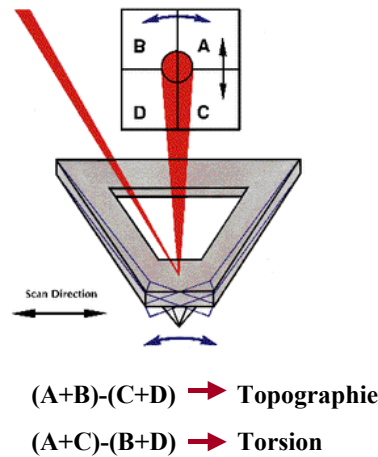


Figure II-7 : Mesures de frottement

Connaissant la loi liant la déflexion du levier à la force normale, l'évolution de la force de friction (F_f) en fonction de la force normale appliquée (F_N) permet d'évaluer le coefficient de friction (μ) de la surface considérée. La Figure II-8 présente un exemple de détermination de la force de friction. Cette dernière s'obtient par la relation :

$$F_f = 0.0015 \frac{\Delta U}{2} k \quad \text{eq. II-18}$$

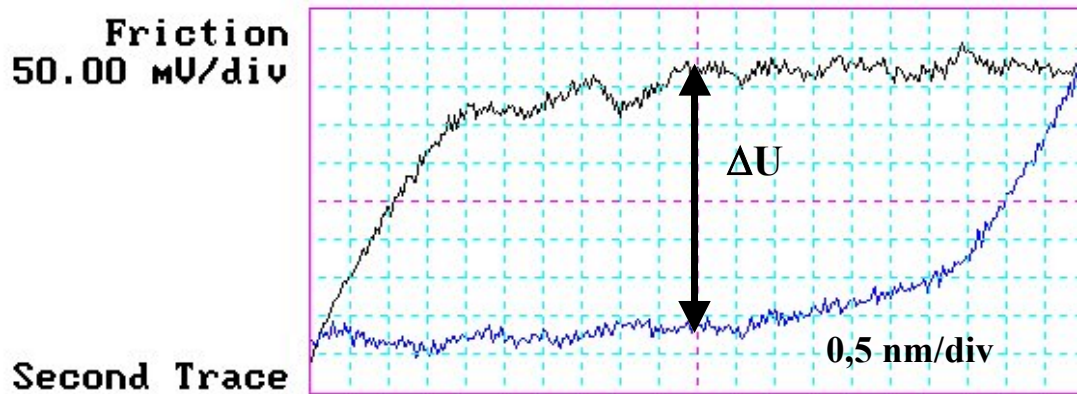


Figure II-8 : Mesure expérimentale de la force de friction

Selon la loi d'Amonton, la force de frottement est proportionnelle au poids du corps déplacé sur un plan horizontal et nous avons alors la relation :

$$F_f = \mu F_N \quad \text{eq. II-19}$$

6.5.3. Préparation des échantillons

Pour préparer les échantillons de latex synthétiques, une goutte de suspension de latex a été déposée sur une plaque de verre (taille 2 x 7 cm²) et puis séchée à la température ambiante. L'échantillon sec a été caractérisé par AFM à la température ambiante. En outre, l'effet d'une augmentation de la température sur l'évolution de la rugosité des films a été étudié dans le cas de l'échantillon étalon de polystyrène dont les particules possèdent un diamètre égal à 370 nm.

Dans le cas du latex naturel, des films vulcanisés et non vulcanisés ont été caractérisés par AFM.

7. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES FILMS

7.1. Essais de traction sur films vulcanisés selon la norme ASTM D412

Des éprouvettes calibrées ont été découpées dans les films vulcanisés et leur épaisseur a été mesurée. Les films ont été fixés dans l'appareil « INSTRON 5544 » (Figure II-9 (a) et (b)) à l'aide de pièces de caoutchouc sec pour aider au maintien des échantillons dans les mors. Le film a été étiré à une vitesse constante de 500 mm/min (Figure II-9 (c)) jusqu'à la rupture. La déformation et la force ont été mesurées pendant l'essai.

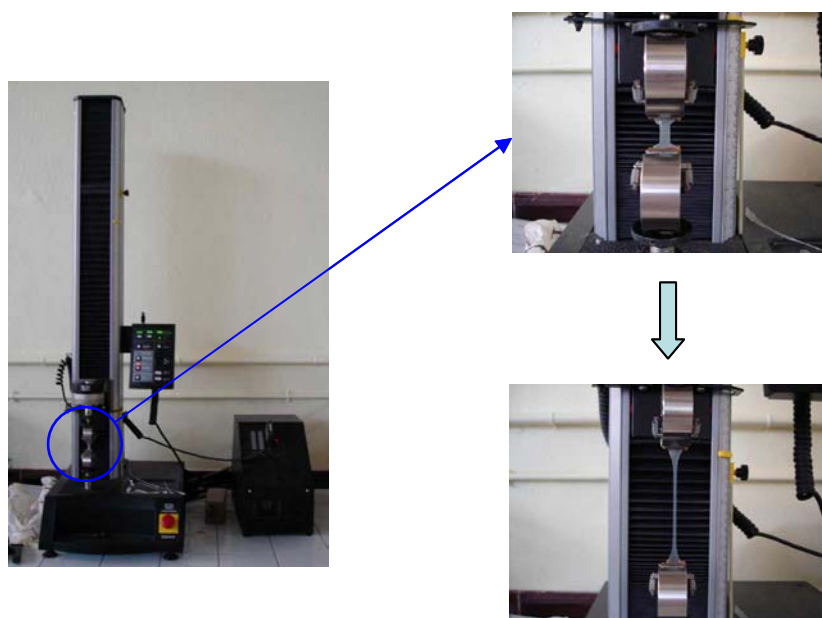


Figure II-9 : Dispositif utilisé pour les essais de traction

7.2. Perméation aux liquides

7.2.1. Molécule étudiée

Les propriétés de transport des films ont été testées avec de l'acétone. L'acétone est une petite molécule de masse molaire 58,08 g (Tableau II-5). C'est un solvant très courant et très utilisé dans les laboratoires de chimie. Irritante pour la peau, il est recommandé de porter des gants lors de son utilisation ; or la protection offerte par des gants de latex naturel n'est pas totale car selon la documentation de Ansell Protective Product (1998), le taux de perméation à l'acétone est compris entre 90 et 900 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. Elle fait partie des

composés chimiques recommandés par la norme ASTM F1001 pour tester l'effet protecteur des gants. Etant donnée la structure chimique de l'acétone et du poly(*cis*-1,4-isoprène), les seules liaisons possibles entre ces deux composés sont des liaisons hydrophobes, ce qui permet de dire que l'acétone développera peu d'interactions avec les films étudiés.

Dans cette étude, la concentration d'acétone utilisée était d'environ 440 g/L. le critère de choix de cette concentration s'est fait dans le but d'une détection rapide, afin de pouvoir effectuer chaque expérience dans la journée.

Tableau II-5 : Propriétés de l'acétone

Propriétés	Valeurs
Structure chimique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$
Masse molaire (g)	58,08
Couleur	incolore
Densité (g/mL)	
à 20°C	0,79
à 25 °C	0,78
Solubilité :	
Eau	complètement soluble
Solvants organiques	soluble dans benzène et éthanol

7.2.2. Préparation des films de latex

Des films vulcanisés ont été élaborés à partir des fractions obtenues par centrifugation :

- LCNL,
- F1_1C
- F1_2C
- F2_2C
- F1F2_2C (ratio F1_2C : F2_2C = 1 : 1 en masse)

Avant la mesure du taux de perméation de l'acétone, les films, d'épaisseur moyenne 140 μm , ont d'abord été conditionnés pour l'analyse. Ils ont été plongés pendant 12 h dans l'acétone pure afin que tous les films testés puissent présenter le même taux de gonflement au moment de leur placement dans la cellule de perméation, même si celui-ci reste assez faible, puisque nous n'avons pas mesuré de changement significatif d'épaisseur. D'autre part, ce « lavage » a permis d'éliminer les composés non caoutchouc solubles dans l'acétone qui auraient pu gêner la mesure en perturbant la détection par spectrophotométrie UV. Enfin les films ont été lavés à l'eau distillée, puis coupés en cercle de diamètre environ 5,5 cm. A chaque mesure, un nouveau film était utilisé.

7.2.3. Méthode de détection

La concentration d'acétone au niveau de la face aval du film était mesurée, après injection automatique (HPLC 360 Autosampler, Kontron Instruments), par un détecteur UV (HPLC Detector 742, Kontron Instrument) à la longueur d'onde 230 nm à l'aide d'une circulation continue d'eau dans l'appareil à la vitesse 1 mL/min (par HPLC Pump 420, Kontron Instrument).

L'étalonnage a été établi grâce à des injections manuelles (à l'aide d'une circulation continue d'eau dans l'appareil à la vitesse 1 mL/min) au niveau du spectrophotomètre UV avec 5 solutions standard d'acétone ayant des concentrations de 2,20, 4,20, 6,20, 8,70 et 10,80 g/L. Après détection, la surface des pics détectés sur le chromatogramme est proportionnelle à la concentration de la solution, en accord avec la loi de Beer-Lambert (Figure II-10).

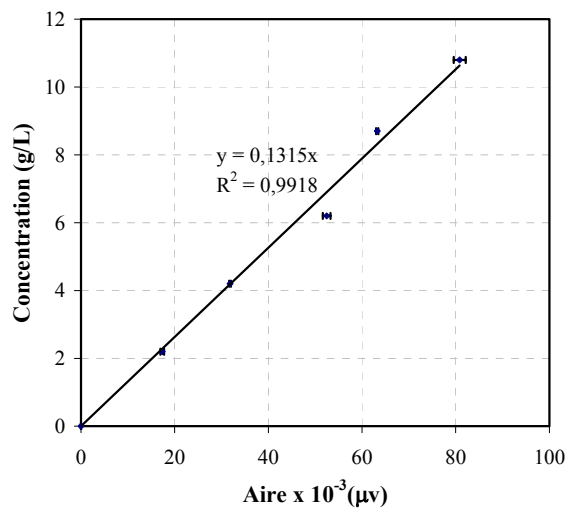


Figure II-10 : Courbe de calibration pour l'acétone

7.2.4. Banc de perméabilité

La Figure II-11 représente le banc de mesure de la perméation des films polymère aux produits liquides, mis en place pour cette étude expérimentale à l'Institut Européen des Membranes (IEM, Montpellier, France).

Le film testé est d'abord installé dans la cellule de mesure de perméation (1). La surface du film testée est de 13,85 cm². Puis nous versons respectivement 100 mL et 150 mL d'eau dans le ballon amont de circulation (2) et le ballon aval de circulation (3). Les deux bains sont placés dans un bain thermostaté à la température de 25 °C. Les deux solutions amont et aval sont alors mises en circulation par deux pompes péristaltiques (Masterflex) (4) 30 min avant toute mesure, pour stabiliser le système. Ensuite une première injection d'eau dans le détecteur UV (HPLC Detector 742, Kontron Instrument) (5) permet de faire le blanc pour la mesure. Dans le ballon amont, la pompe est arrêtée pendant que 100 g d'acétone pure sont ajoutées. Cela modifie donc le volume de solution dans le ballon amont qui devient égal à environ 220 ml. Une première injection est réalisée à partir du ballon aval au détecteur pour définir le temps $t = 0$. Ensuite, la pompe du ballon amont est immédiatement re-démarrée, de sorte que la mesure de la perméation à l'acétone puisse commencer. Les injections de la solution aval au détecteur UV sont d'abord effectuées toutes les minutes (pendant environ 15 min), puis chaque 10 minutes (jusqu'à 5 heures). Chaque injection est réalisée de manière automatique grâce à un injecteur automatique (6) (HPLC 360 Autosampler, Kontron

Instruments) avec une circulation continue à la vitesse 1 mL/min (par HPLC Pump 420, Kontron Instrument (7)). En fin de manipulation, le film est sorti et séché pendant 30 min et puis l'épaisseur de ce film est mesurée en 20 points par un micromètre (Mitutoyo), afin d'en déterminer une épaisseur moyenne.

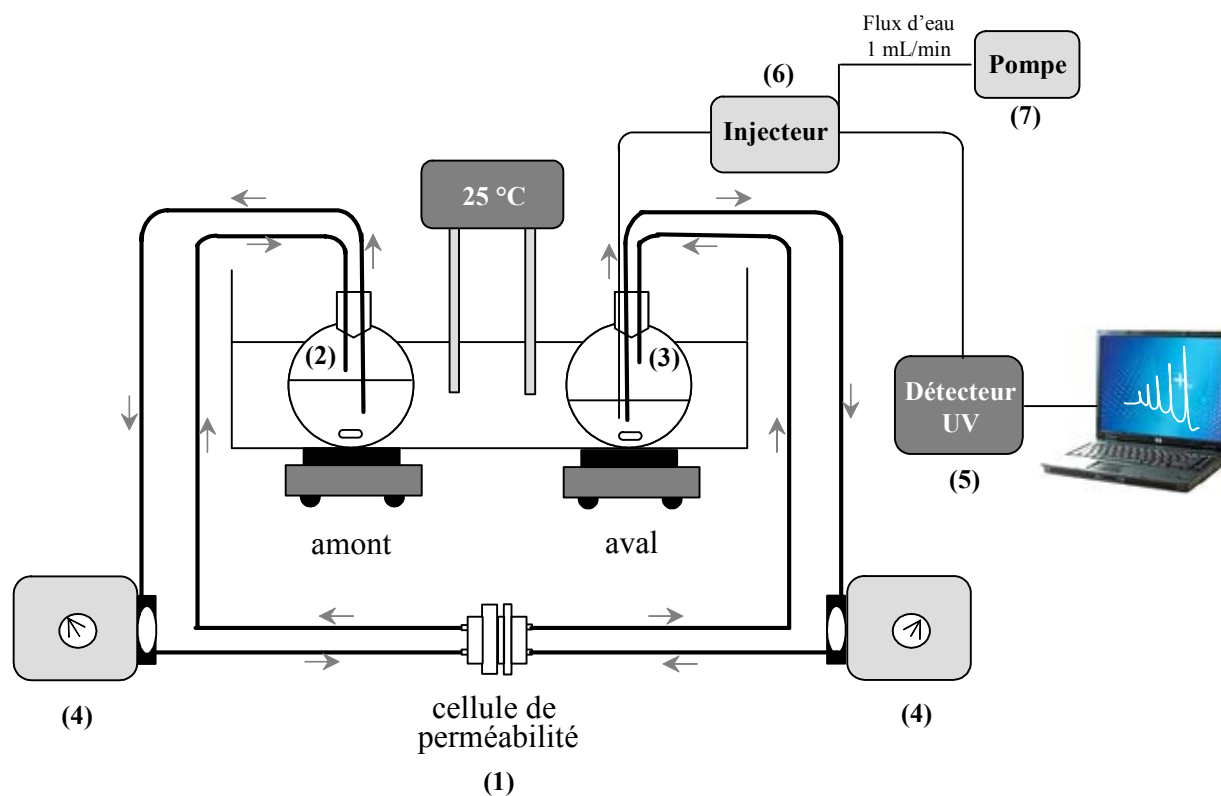


Figure II-11 : Banc de perméabilité (IEM, Montpellier, France)

Chapitre III.

**Elaboration des films à base de latex
naturel**

1. CARACTERISATION DES SUSPENSIONS

L'un des objectifs de cette étude consiste à analyser l'influence de la granulométrie des suspensions de latex naturel sur la qualité des films obtenus après le procédé de transformation. En terme de qualité, deux propriétés fonctionnelles ont fait l'objet d'une attention particulière car elles possèdent un lien direct avec l'utilisation classique des films de latex (gants, préservatifs) : la résistance mécanique à une contrainte de traction et la perméabilité aux produits chimiques.

La littérature scientifique est très fournie en ce qui concerne l'étude des suspensions de latex synthétique et en particulier l'influence des différents paramètres de la formulation pouvant affecter la qualité des produits finis. Parmi ces paramètres se trouve la granulométrie de la suspension, dont l'influence sur l'étape de séchage des films a fait l'objet d'étude spécifique. Elizalde *et al.* (2000) ont également montré l'influence de la granulométrie sur la stabilité de la suspension, la solubilité d'éventuels composés du latex, les propriétés magnétiques et rhéologiques, l'opacité des films et etc. Steward *et al.* (2000) proposent à ce titre une revue bibliographique concernant l'ensemble des étapes relatives au procédé d'élaboration des films à base de latex synthétique.

Dans le cadre de la présente étude, une revue bibliographique concernant les différentes étapes du procédé de transformation du latex au film fini a préalablement été effectuée (cf. Chapitre I). Il a été noté que la formation d'un film continu dépend de la température minimale de formation (MFFT) et plus précisément qu'un film séché à une température inférieure à la MFFT est friable alors qu'un film séché à une température supérieure à la MFFT est transparent. Concernant l'influence de la granulométrie sur le processus de formation d'un film de latex, Eckersley et Rudin (1990) ont indiqué que la taille des particules de latex possède une influence sur la valeur de la MFFT. Même dans le cas de latex composés de copolymères formant une suspension polydisperse, ils ont mis en évidence que la MFFT était proportionnelle au diamètre moyen des particules. Néanmoins, cette influence est relativement faible : pour deux suspensions de latex composées respectivement de particules de 150 et de 1200 nm, la différence en terme de MFFT est de l'ordre de 5°C. Jensen et Morgan (1991) ont également indiqué que la MFFT était réduite de 10°C lorsque la taille des particules d'une suspension monodisperse était divisée par 7. En outre, Sperry *et al.*

(1994) ont montré que la cinétique d'évolution de la MFFT (c'est à dire la phase de transition entre un film trouble et un film transparent) augmentait avec la taille des particules de latex. Ils relient cette observation au fait que l'écoulement entre les interstices générés entre les particules (interstices dont la taille augmente avec la taille des particules) prend plus de temps, retardant du même coup la formation du film transparent. La granulométrie de la suspension peut également avoir une influence lors du procédé de séchage ; Poehlein *et al.* (1975) ont du reste montré que la cinétique d'évaporation de l'eau contenue dans la suspension augmentait avec la taille des particules. Pour leur part, Armstrong et Wright (1992) ont établi une relation entre la qualité du film et la distribution granulométrique, notant que les films préparés à partir de particules de grande taille (750 nm) étaient de plus mauvaise qualité que ceux préparés à partir de particules plus petites (105 nm). Dans ce cas, la qualité était estimée en terme de résistance à l'érosion. Ils proposent d'expliquer le phénomène en terme de coalescence, les plus grandes particules ne coalescent pas autant que les petites. Steward *et al.* (2000) indiquent cependant que la raison de cette diminution de la qualité des films n'est pas complètement comprise (plusieurs phénomènes entrent en jeu), même si l'influence de la granulométrie de la suspension initiale de latex est clairement établie. Routh et Russel (1998) ont modélisé la propagation du front d'eau dans un réseau de particules et ont également établi une relation entre la taille des particules et la cinétique de séchage. Plusieurs autres travaux ont porté sur l'influence de la granulométrie de la suspension de latex sur la formation du film au cours de la seconde étape du séchage, lorsque les particules se déforment sous l'effet du départ d'eau [Dillon *et al.*, 1951 ; Brown, 1956].

Même si la majorité des études ont été réalisées sur du latex synthétique, il apparaît donc essentiel de caractériser avec précision la distribution granulométrique de la suspension de latex naturel si l'on souhaite relier les processus élémentaires qui entrent en jeu lors du procédé de séchage, à la qualité des films élaborés. Or, de par la taille des particules considérées ($5 < d < 5000$ nm) et la polydispersité des suspensions, cette analyse granulométrique s'avère très délicate. De très nombreux travaux sont aujourd'hui spécifiquement centrés sur ces aspects, tant au niveau de la mise au point des techniques analytiques que de l'analyse postérieure des résultats obtenus [Elizalde *et al.*, 2000 ; Dezelic et Kratochvil, 1961 ; Aires et Figueiredo, 1997 ; Lange, 1995 ; Lee *et al.*, 1996 ; Pendle et Swinyard, 1991 ; Bryant et Thomas, 1995 ; Bryant *et al.*, 1996 ; Chu *et al.*, 1997]. Deux

grandes familles de techniques analytiques sont principalement utilisées pour étudier la granulométrie des suspensions polydisperses composées de particules de petite taille : les techniques de mesure directe, incluant la microscopie électronique à transmission (MET), et les techniques de mesure indirecte basées sur la diffusion dynamique de la lumière (DDL). Ces techniques ont été présentées de façon plus exhaustive au niveau du chapitre 2.

Dans des conditions où la préparation des échantillons (séchage sur la grille) n'altère pas l'intégrité des particules, la MET peut être considérée comme une mesure de référence. Elle nécessite néanmoins une préparation fastidieuse et fait appel à une technique lourde. A contrario, les techniques de mesures basées sur la DDL nécessitent moins de préparation quand aux échantillons (l'HPPS 2.0 ne nécessite même pas de dilution de l'échantillon). Ils présentent en outre l'avantage de permettre une analyse très rapide.

Que l'on opte pour les techniques de mesure directe ou indirecte, une étape préliminaire de validation est nécessaire avant d'effectuer une analyse granulométrique sur une suspension aussi complexe que la suspension de latex naturel. A cette fin, des échantillons étalons de latex synthétique ont été utilisés, dont la distribution granulométrique était parfaitement connue. Des échantillons monomodaux standards de polystyrène ont été choisis et une méthodologie spécifique a été mise en place pour effectuer la validation :

- Trois standards monomodaux de tailles différentes (63, 370 et 949 nm) ont d'abord été analysés par MET ;
- Par suite, chaque échantillon a été analysé indépendamment par différentes techniques de DDL, en utilisant différents algorithmes de déconvolution et différents angles de détection lorsque la technique le permettait ;
- Des mélanges d'échantillons monomodaux ont ensuite été analysés par DDL ;
- Une fois l'étape de validation effectuée, la suspension complexe de latex naturel a été analysée.

Trois instruments de mesure de la société Malvern ont été testés pour réaliser l'analyse de la distribution granulométrique par diffusion de lumière. Ils diffèrent notamment par leur souplesse d'utilisation vis-à-vis de l'angle auquel les échantillons peuvent être observés. L'instrument HPPS 2.0 permet de travailler à un angle de détection unique: 173°. Le Zetasizer

3000 est également mono-angle, celui-ci étant fixé à 90°. L'Autosizer 4800 présente une plus grande souplesse d'utilisation, l'angle de mesure pouvant varier de 30 à 140°. Par ailleurs, différents algorithmes de déconvolution peuvent être utilisés suivant l'instrument de mesure considéré: l'HPPS 2.0 propose deux algorithmes (l'un plutôt réservé aux distributions *a priori* larges et aux distributions *a priori* plus serrées) alors que les autres instruments de mesure DDL permettent de travailler avec les algorithmes suivants : Monomodal, Multimodal, CONTIN et NNLS. Enfin, les différents instruments de mesure diffèrent quant au mode de préparation des échantillons. Si le Zetasizer 3000 et l'Autosizer 4800 permettent de travailler avec des solutions diluées, l'HPPS 2.0 a été spécifiquement développé pour pouvoir travailler avec des solutions concentrées, ce qui lui confère un avantage considérable lorsque la dilution de l'échantillon est susceptible de perturber la stabilité de la suspension, donc la distribution granulométrique. Cette propriété ne sera cependant pas cruciale vis-à-vis de notre étude.

1.1. Validation des techniques de mesure

La validation a donc été réalisée à partir d'échantillons étalons standard de polystyrène, de taille parfaitement connue et caractérisés par une très faible polydispersité, d'abord sur les échantillons monomodaux, puis sur les mélanges d'étalons.

1.1.1. Etalons monomodaux

Les particules synthétiques de polystyrène possèdent une T_g de l'ordre de 100°C. A température ambiante, elles peuvent être considérées sphériques et indéformables. De ce fait, elles ne sont pas altérées par le protocole de préparation des échantillons nécessaire pour effectuer l'analyse par MET. La Figure III-1 présente les images des étalons de polystyrène obtenues par MET. Un post-traitement permet de calculer le diamètre moyen des particules dans chaque cas (Figure III-2) et de déterminer la distribution granulométrique (Figure III-3).

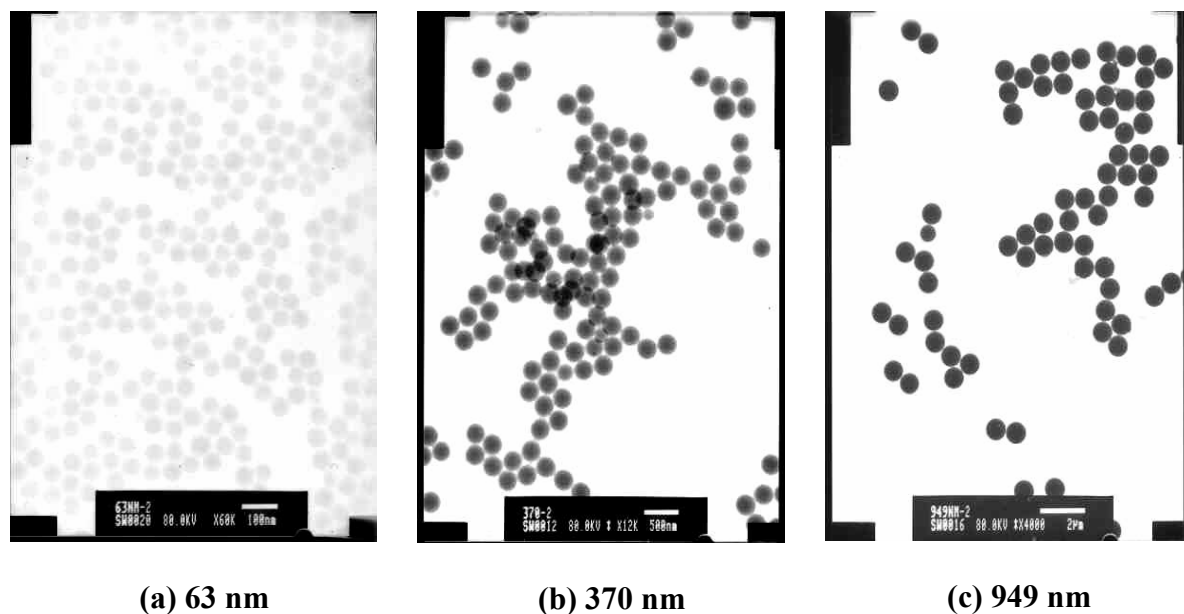


Figure III-1 : Images MET des étalons de polystyrène

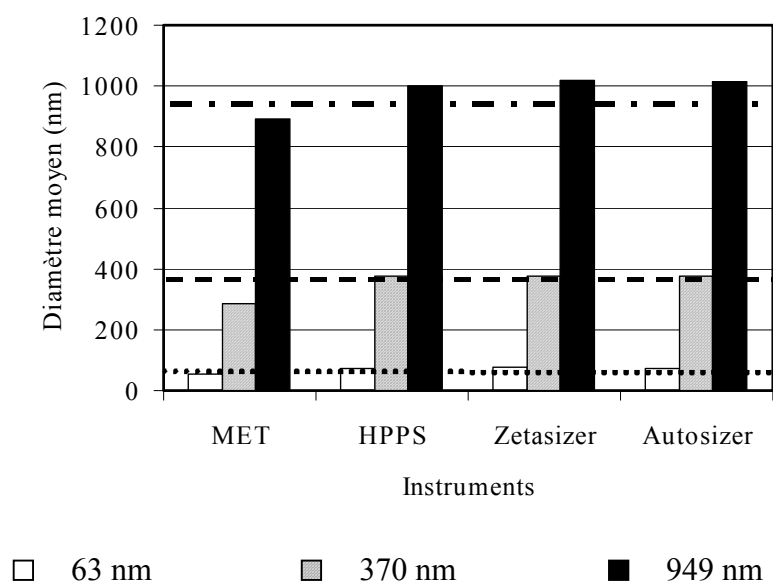


Figure III-2 : Diamètre moyen des particules de polystyrène en fonction de l'instrument de mesure considéré

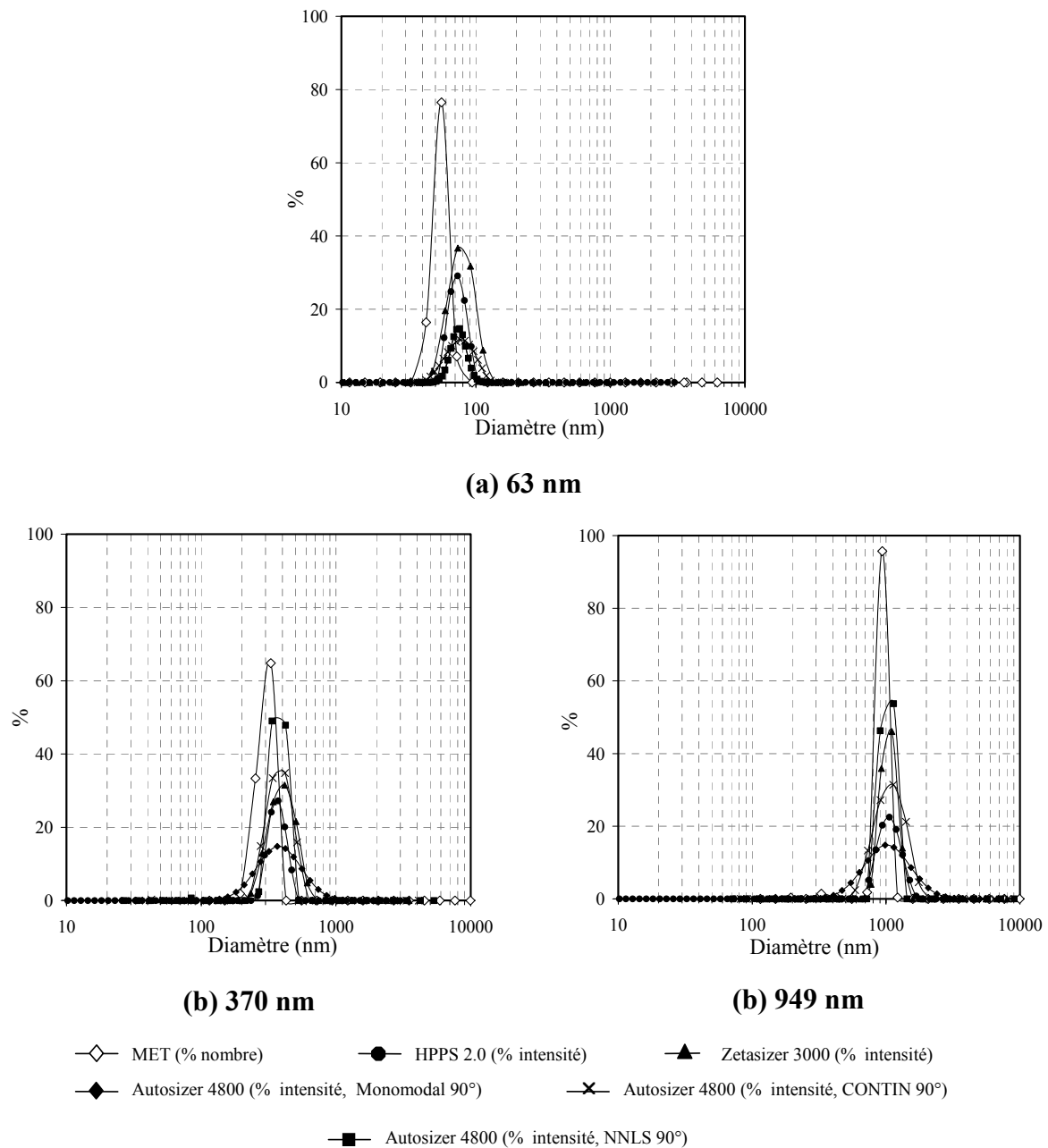


Figure III-3 : Distribution granulométrique des étalons de polystyrène pour chaque instrument de mesure et différents algorithmes

Les résultats permettent de valider simplement les deux méthodes de mesure, directe et indirecte. Ils confirment par ailleurs que les échantillons étalons de polystyrène sont constitués de particules sphériques, dont la distribution granulométrique est monodisperse. Les distributions granulométriques sont en effet très fines, caractérisées par une faible polydispersité ($Pdi < 0,2$). La taille moyenne des particules déterminée par la méthode DDL

est, pour chaque échantillons, légèrement supérieure à celle déterminée par la mesure directe par MET. Cela est dû au caractère indirect de la mesure par DDL, qui détermine un coefficient de diffusion et en déduit un diamètre hydrodynamique (cf. Chapitre II). Or les particules de polystyrène sont chargées négativement. Une double couche ionique se trouve donc liée à chaque particule, et le diamètre hydrodynamique calculé par DDL est supérieur au diamètre de particule réel déterminée par MET.

Pour le Zetasizer 3000 et l'Autosizer 4800, différents algorithmes ont été testés. Les résultats obtenus sont très similaires pour des échantillons monodisperses aussi simples. Du reste, l'algorithme Monomodal est suffisant, car il ne présume rien quand a la forme de la distribution granulométrique et calcule le diamètre hydrodynamique par la méthode des cumulants. Pour le Zetasizer 3000, les distributions granulométriques obtenues pour les différents algorithmes ne sont pas toutes représentées sur la Figure III-3 par souci de clarté, mais les résultats sont en accord avec les tailles de particules réelles et les distributions sont caractérisées par une faible polydispersité.

La validation basée à la fois sur le caractère « étalon » des échantillons et sur la mesure effectuée au MET, nous permet de confirmer que les différentes techniques DDL estiment précisément la distribution granulométrique de suspensions monodisperse. Ce résultat, attendu et non surprenant, est en accord avec de nombreux travaux antérieurs [Elizalde *et al.*, 2000 ; Dezelic et Kratochvil, 1961 ; Aires et Figueiredo, 1997 ; Lange, 1995 ; Lee *et al.*, 1996 ; Pendle et Swinyard, 1991 ; Bryant et Thomas, 1995 ; Bryant *et al.*, 1996 ; Chu *et al.*, 1997].

1.1.2. Etalons multimodaux

Si les techniques de mesure basées sur la DDL s'avèrent efficaces lorsqu'il s'agit de déterminer la distribution granulométrique d'échantillons monomodaux, elles sont moins efficaces en présence d'échantillons polydisperses (distributions larges) et multi-populations (distributions composés de plusieurs populations de particules, chacune pouvant être caractérisée par une faible polydispersité). De nombreux auteurs ont montré que lorsque deux populations de particules possèdent un rapport de taille inférieur à 2, les instruments de mesure basés sur la DDL séparent très difficilement les populations [Elizalde *et al.*, 2000 ;

Aires et Figueiredo, 1997 ; Pendle et Swinyard, 1991]. Elizalde *et al.* (2000) ont utilisé l'instrument de mesure « Coulter N4 Plus » pour effectuer l'analyse du mélange d'étalons 305/605 nm. La distribution granulométrique faisait effectivement apparaître deux pics, mais leur position n'étaient pas en accord avec les tailles réelles des étalons : ils étaient en effet respectivement centrés autour des diamètres 200 and 400 nm. En utilisant le même instrument de mesure ainsi que le « Coulter LS130 », Aires et Figueiredo (1997) n'ont pas réussi à séparer deux populations de particules dont le rapport des tailles était inférieur à 1,6. En outre, Pendle et Swinyard, (1991) ont montré que même un instrument de mesure multi-angle (Malvern 4600) s'avérait inefficace pour discriminer deux populations de particules lorsque le rapport de taille est inférieur à 2 (deux angles de détection ont été testés, 50° et 90°).

En outre, dès que plus de deux populations de particules sont en présence, les techniques de mesure DDL ont beaucoup de difficulté à séparer les différentes populations avec succès. [Elizalde *et al.*, 2000 ; Pendle et Swinyard, 1991].

1.1.2.1. DDL monoangle de détection

Les différents mélanges d'étalons de polystyrène ont dans un premier temps été analysés par les instruments HPPS 2.0 et Zetasizer 3000. Dans le cas de mélanges d'étalons, le concept de diamètre moyen, calculé par la méthode des cumulants, n'a plus de sens et ne sera plus présenté. Les résultats sont présentés en terme de distribution en intensité, seule représentation disponible dans le cas de l'HPPS 2.0 (Figure III-4).

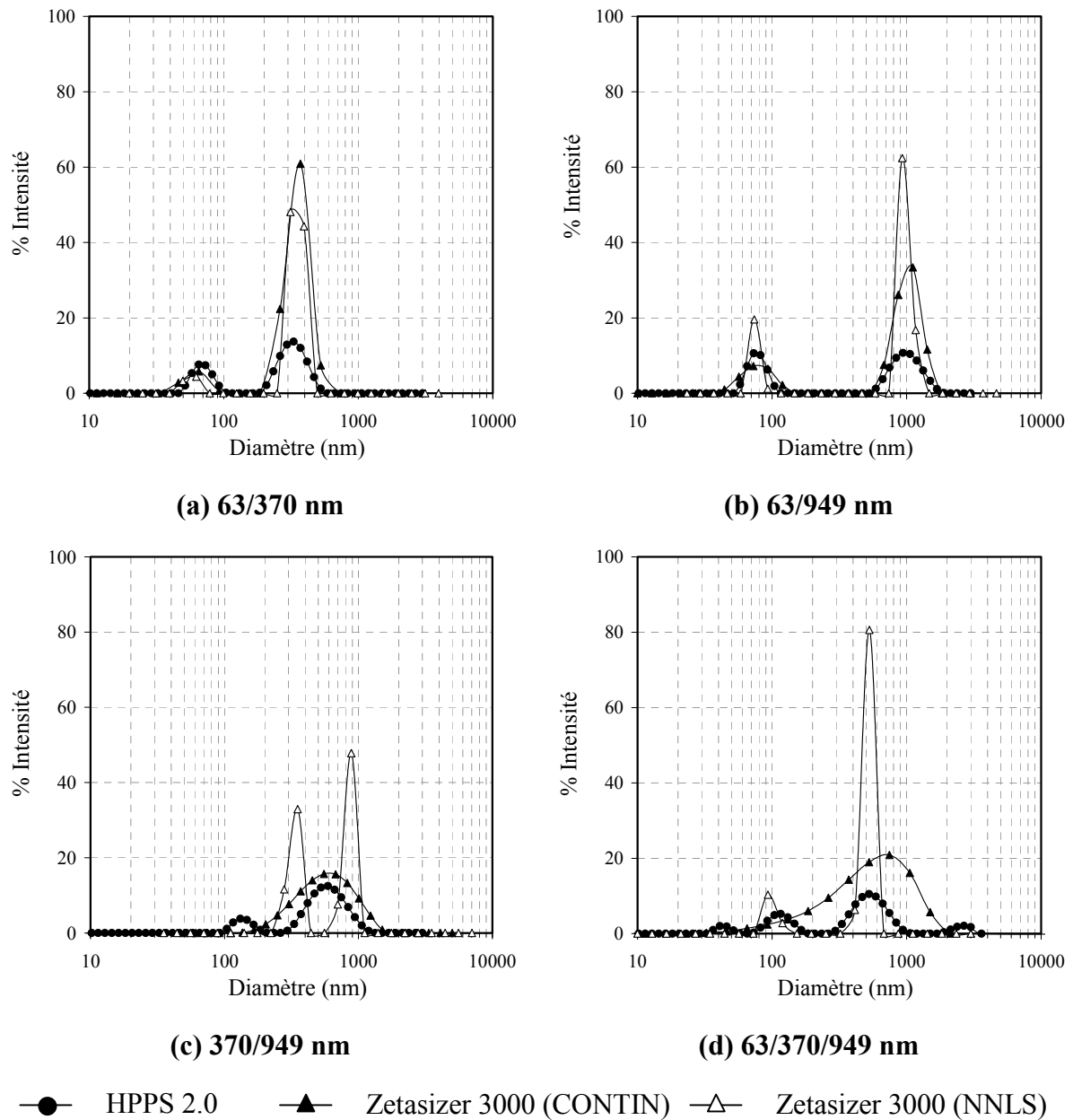


Figure III-4 : Distributions granulométriques des mélanges d'étalons standard

Le mélange correspondant aux tailles les plus contrastées (63/949 nm) est censé être le plus facile à analyser par DDL, puisque le rapport des tailles de particule est de l'ordre de 15. Comme prévu, les deux instruments donnent de bons résultats : les deux populations sont séparées et les deux pics de la distribution sont centrées autour de diamètres correspondant aux diamètres attendus. Dans le cas de l'analyse par Zetasizer 3000, les deux algorithmes donnent des résultats très similaires.

- ✧ Pour le mélange d'étalons 63/370 nm (rapport de taille égal à 5,9), et quel que soit l'algorithme considéré, les deux instruments de mesure donnent des résultats cohérents. Les pics des distributions sont en effet respectivement de l'ordre de 55 et 330 nm pour l'HPPS 2.0 et de l'ordre de 65 et 370 nm pour le Zetasizer 3000.
- ✧ Le cas du mélange 370/949 nm est plus délicat à appréhender car le rapport de taille est plus faible, de l'ordre de 2,5. Dans le cadre de notre étude, l'HPPS 2.0 ne sépare pas les deux populations et donne une distribution granulométrique unimodale caractérisée par une polydispersité élevée. Dans le cas du Zetasizer 3000, l'algorithme choisi possède une influence. L'algorithme CONTIN ne sépare pas non plus les deux populations alors que l'algorithme NNLS fournit des résultats cohérents, avec deux populations centrées sur des diamètres en accord avec les valeurs attendues.
- ✧ La dernière validation est effectuée avec un mélange composé des trois étalons (63/370/949 nm). A ce jour et à notre connaissance, un tel échantillon n'a jamais été analysé avec succès par les techniques DDL. Dans ce cas, l'HPPS donne 4 populations de particules et les pics ne correspondent pas aux valeurs attendues (40, 120, 530 et 2700 nm). Dans ce cas plus complexe, le Zetasizer 3000 ne permet pas non plus de séparer les différentes populations de particules avec précision, et ceci quelque soit l'algorithme considéré (Figure III-4).

En conclusion, les résultats présentés en ce travail permettent de confirmer les études précédentes : la technique de mesure DDL monoangle est efficace pour déterminer la distribution granulométrique d'échantillons simples, monomodaux ou possédant deux populations ayant un rapport de taille supérieur à 2,5, mais ne permet pas de déterminer la distribution granulométrique d'échantillons plus complexe, notamment lorsque plus de deux populations sont en présence.

1.1.2.2. DDL multiangle de détection

Contrairement à l'HPPS 2.0 et au Zetasizer 3000, l'Autosizer 4800 permet d'effectuer l'analyse granulométrique à différents angles, celui-ci pouvant varier de 30 à 140°. Par ailleurs, les algorithmes Monomodal, Multimodal, CONTIN et NNLS peuvent être testés.

L'influence respective de l'algorithme et de l'angle de détection sur la justesse de la mesure a été étudiée. Dans un premier temps, l'angle de détection a été fixé à 90° et les différents algorithmes ont été comparés. Par la suite, l'algorithme donnant les résultats les plus fiables a été conservé et l'influence de l'angle de détection a été étudiée spécifiquement.

L'Autosizer 4800 propose par défaut de représenter les distributions en intensité. Cependant, si les particules sont sphériques, la distribution peut être représentée en volume. Les différents mélanges ayant été effectués dans un rapport 50/50 en volume, cette représentation a été choisie pour cet instrument. La Figure III-5 montre que dans le cas des mélanges d'échantillons étalon 63/370 nm et 63/949 nm, tous les algorithmes donnent une analyse cohérente en terme de distribution granulométrique (même si l'algorithme Multimodal distingue 3 populations au lieu de 2 pour le mélange 63/370 nm). Les deux populations sont bien séparées et les pics des distributions correspondent aux diamètres vrais des particules en suspension.

Pour le mélange binaire 370/949 nm, plus difficile à analyser par DDL (rapport de taille plus faible), les trois algorithmes séparent correctement les populations et les pics correspondent également aux tailles réelles des particules. Néanmoins, l'algorithme NNLS donne le meilleur résultat car la distribution granulométrique qu'il détermine est la plus proche de celle attendue en terme de pondération volumique : en effet, le mélange des étalons (370 et 949 nm) est réalisé initialement à hauteur de 50/50% en volume. Dans le cas d'une représentation en volume, les deux pics doivent avoir des hauteurs identiques. La distribution fournie par l'algorithme NNLS est donc celle qui représente le mieux le mélange.

Dans le cas du mélange composé par les trois étalons, l'algorithme Multimodal ne réussit pas à séparer les différentes populations : même si les deux pics correspondent aux étalons 370 et 949 nm, il ne distingue pas la population de plus petites particules. L'algorithme CONTIN rend parfaitement compte de la présence des petites particules (63 nm) et des plus grosses (949 nm), mais distingue plus difficilement la présence des particules de taille moyenne (370 nm). La distribution granulométrique laisse présager qu'un troisième pic existe entre 300 et 400 nm mais il n'est pas clairement marqué. Seul l'algorithme NNLS sépare correctement les trois populations en proposant trois pics parfaitement marqués. Les

pics correspondent en outre aux diamètres des particules étalon. Ce résultat, établi en fixant l'angle de détection à 90° , est particulièrement intéressant car de nombreux travaux antérieurs n'avaient pas encore permis d'atteindre un tel résultat sur des échantillons composés de plus de 2 populations de particules [Elizalde *et al.*, 2000 ; Pendle et Swinyard, 1991].

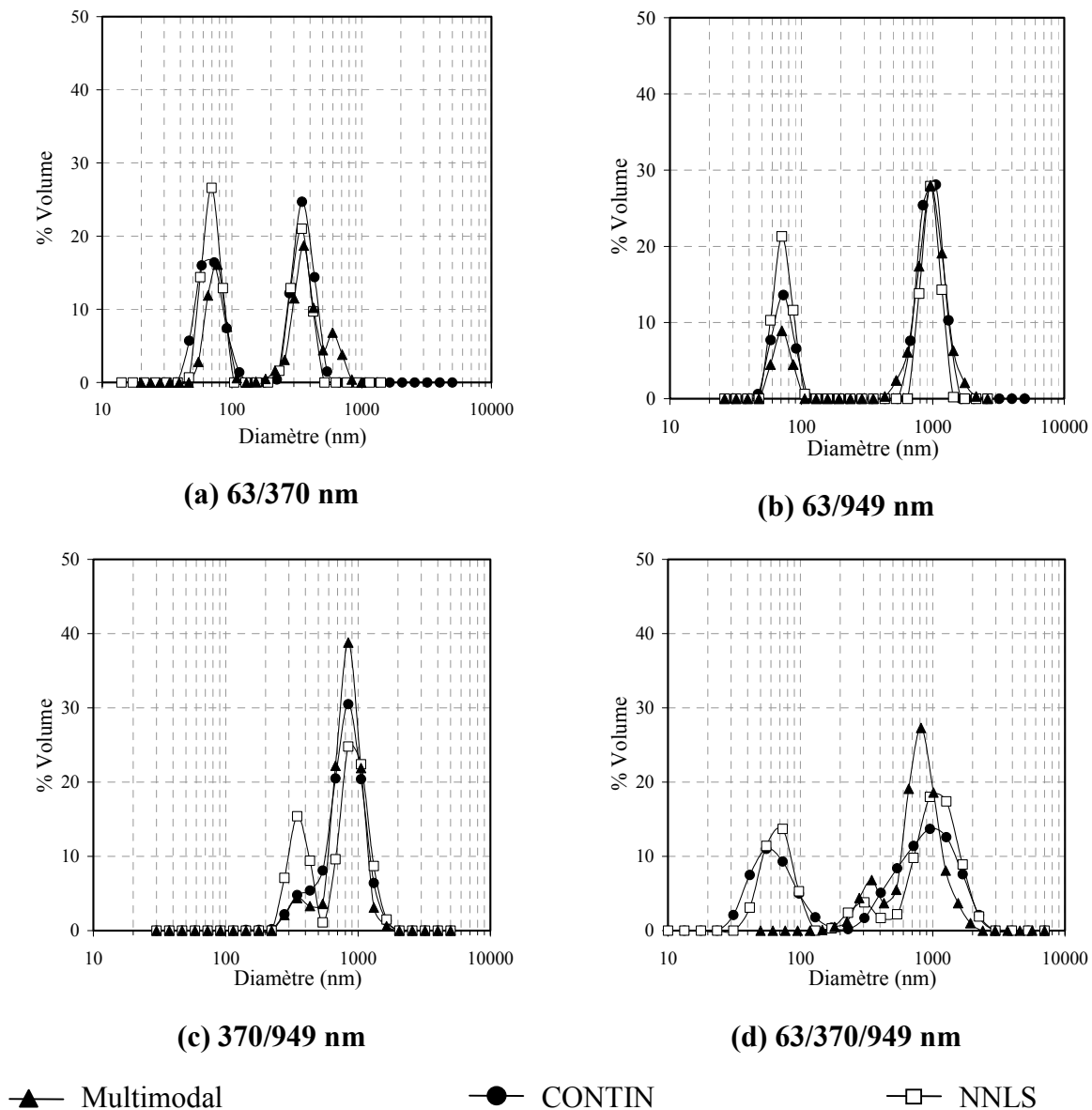


Figure III-5 : Influence de l'algorithme sur la distribution granulométrique d'un mélange d'étalons de polystyrène : Autosizer 4800 (angle 90°)

L'algorithme NNLS est donc retenu pour étudier l'influence spécifique de l'angle de détection sur la pertinence de l'analyse granulométrique (Figure III-6).

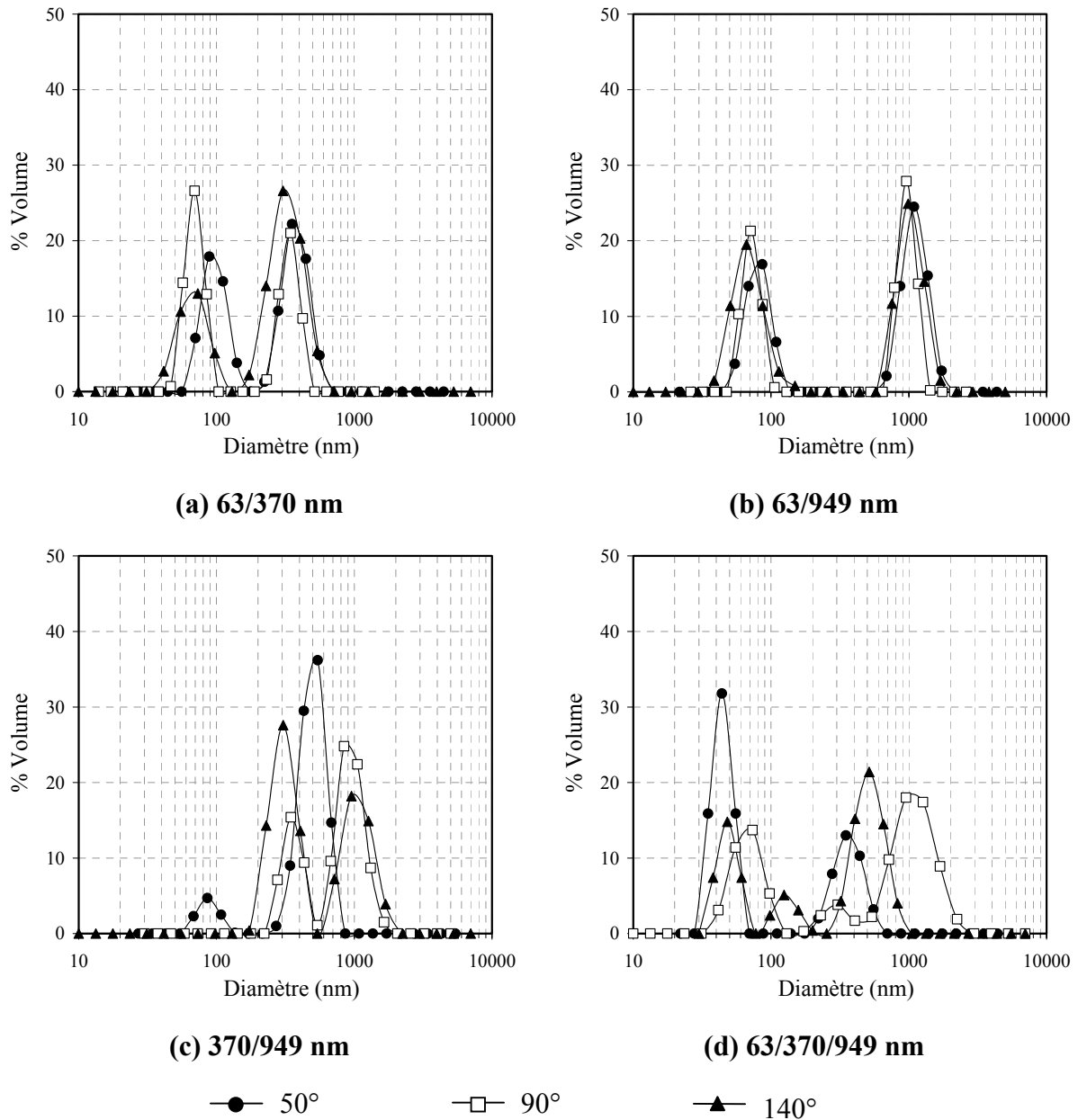


Figure III-6 : Influence de l'angle de détection sur la distribution granulométrique d'un mélange d'étalons de polystyrène : Autosizer 4800 (algorithme NNLS)

La Figure III-6 montre que pour les deux mélanges 63/370 nm et 63/949 nm, l'analyse granulométrique est correcte quel que soit l'angle de détection. Pour les deux mélanges plus complexes, il apparaît que les résultats sont moins convaincants lorsque l'angle est fixé à 50°.

En outre, pour le mélange composé des trois populations, seul l'angle de 90° permet d'obtenir une distribution granulométrique conforme à celle attendue.

Cette étude préliminaire réalisée avec des échantillons étalon a permis de confirmer la difficulté de déterminer la distribution granulométrique de mélanges complexes par les techniques basées sur la DDL. Dans le cas de mélanges composés de deux populations de particules aux tailles très différentes (rapport de tailles supérieur à 5 dans notre cas), tous les instruments de mesure ont été également efficaces. Dès que la taille des particules devient trop proche, les différents instruments ont des difficultés à analyser correctement la distribution granulométrique. De plus, lorsque plus de deux populations sont en présence, seul l'Autosizer 4800 a réussi à donner un bon résultat. De façon générale, l'Autosizer 4800 semble être le plus efficace pour effectuer l'analyse granulométrique de mélanges complexes, du fait de sa plus grande souplesse d'utilisation. Le fait de pouvoir changer l'angle de détection et de pouvoir choisir l'algorithme de déconvolution permet de confirmer les résultats dans différentes configurations.

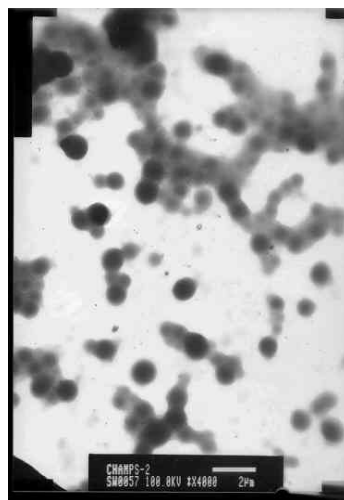
1.2. Résultats et discussion

L'étape de validation effectuée avec des étalons de polystyrène nous a permis d'avoir une idée plus précise quand à la qualité d'analyse des différents instruments de mesure. Au vu des résultats obtenus, l'Autosizer 4800 semble être l'instrument de mesure le plus approprié pour caractériser la distribution granulométrique du latex naturel.

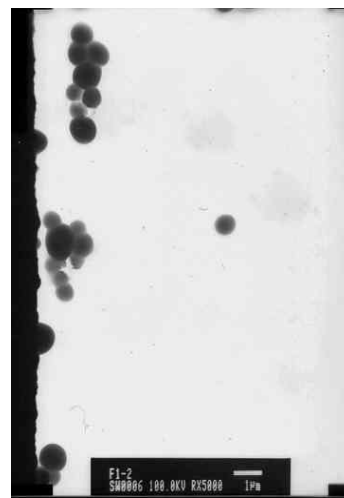
Le latex naturel est une suspension biologique très complexe, composé non seulement de particules de poly(*cis*-1,4-isoprène) mais également de composés de non-caoutchouc dispersés dans un sérum aqueux. Ces dernières sont principalement des lutoïds et des particules de Frey-Wyssling [Blackley, 1997]. Le latex naturel est par ailleurs caractérisé par une très grande polydispersité. Sa distribution granulométrique a été étudiée par de nombreux auteurs [Pendle et Swinyard, 1991 ; Tangboriboonrat et Buranabunya, 2001 ; Sakdapipanich *et al.*, 2002, Rippel *et al.*, 2003], qui ont mis en évidence la difficulté de séparer les différentes fractions contenues dans le latex et d'estimer correctement la distribution granulométrique d'une suspension aussi complexe.

Dans ce travail, nous avons donc choisi d'appliquer la méthodologie établie pour les étalons de polystyrène au latex naturel : la suspension a d'une part été analysée par MET et d'autre part par deux instruments de mesure basés sur la DDL (HPPS 2.0 et Autosizer 4800).

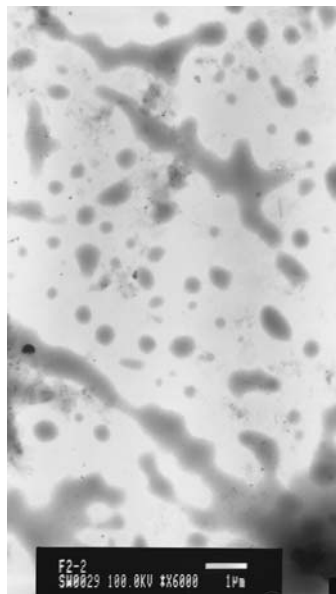
La Figure III-7 représente les images MET des différentes fractions du latex naturel, respectivement le latex des champs (a), la fraction 1 majoritaire (80% des particules) composée des grosses particules, centrifugée une fois (b) et la fraction 2 minoritaire composée des petites particules, centrifugée une fois (c).



(a) Field latex



(b) Fraction 1



(c) Fraction 2

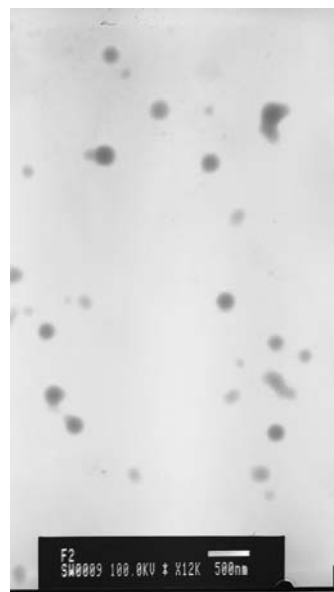


Figure III-7 : Images MET des différentes fractions du latex naturel

Les différentes fractions ont été séparées par centrifugation (cf. Chapitre II). Contrairement aux images des échantillons étalon de polystyrène, les images collectées dans le cas du latex naturel ne sont pas totalement nettes, et font apparaître que les particules de latex ne sont pas parfaitement sphériques. Le mode de préparation combiné aux propriétés intrinsèque des particules peut également expliquer la forme des particules. En effet, la T_g du polyisoprène (qui compose les particules de latex naturel) est de l'ordre de -70° . Pour préparer les échantillons en vue d'une analyse par MET, la suspension doit être séchée à température ambiante sur une grille prévue à cet effet (cf. Chapitre II). Au cours du séchage, les particules sont susceptibles de se déformer. Par ailleurs, la qualité des images est altérée par la présence des non-caoutchoucs dans la suspension.

La Figure III-7 montre que le latex des champs contient 2 populations de particules dont la taille et la forme diffèrent. Les particules de poly(*cis*-1,4-isoprène) contenues dans la fraction 1 possèdent une forme sphérique bien définie (Figure III-7 (b)), alors que celle contenues dans la fraction 2 ne possèdent pas une forme spécifique (Figure III-7 (c)). Ces dernières semblent avoir flué au cours du séchage. Il semble que les particules de la fraction 1 possèdent une membrane rigide qui contient le polymère alors que les particules de la fraction 2 n'ont pas de membrane ou que cette membrane est très fine. Dans ce cas, les particules de poly(*cis*-1,4-isoprène) de la fraction 2 s'étalerait pour donner des formes mal définies et un continuum. Southorn (1961), en utilisant la photomicroscopie, a déjà mentionné le fait que les lutoïds et les particules de Frey Wyssling pouvaient être accrochées aux particules de latex par l'intermédiaire de fils. Nos résultats montrent que la présence des fils et de particules en forme de poire est observée dans la fraction 2. En raison de la variabilité des formes des particules et de leur agrégation (voire de leur coalescence), la détermination de la distribution granulométrique correspondant à la fraction 2 dans les images de MET est rendue très délicate (Figure III-7 (c)). Par conséquent, la technique de microscopie électronique à transmission ne peut pas être considérée comme une méthode de référence pour établir la distribution granulométrique du latex naturel, mais elle donne une indication intéressante. Un grand nombre d'images ont été nécessaires pour obtenir une estimation pertinente de la distribution granulométrique. Enfin, les distributions granulométriques déterminées à partir des images réalisées en MET ont été présentées en terme de pourcentage en nombre, car les particules détectées n'étaient pas toujours parfaitement sphériques. La sphéricité est en effet nécessaire

pour passer d'une représentation en nombre à une représentation en volume. Les résultats de microscopie sont comparés aux distributions déterminées par diffusion de lumière ; ces dernières ne sont pas présentées en terme de pourcentage en nombre mais en intensité car l'instrument de mesure détermine directement l'intensité de la lumière diffusée par l'échantillon. De la même façon, les résultats peuvent être représentés en pourcentage en nombre, à condition que la forme des particules soit connue.

Sur la Figure III-8 sont représentées les distributions granulométriques du latex des champs, de la fraction 1 et de la fraction 2. Elles sont calculées à partir des images MET pour le latex des champs et la fraction 1, et sont déterminées dans chaque cas par les instruments HPPS 2.0 et Autosizer 4800. Dans le cas de l'analyse par Autosizer 4800, les deux algorithmes CONTIN et NNLS ont été testés.

Dans le cas du latex des champs, la distribution granulométrique déterminée à partir des images MET indique la présence de deux populations de particules, centrées autour de l'ordre 250 nm et 700 nm. Il a été montré précédemment à partir d'échantillons étalon que l'HPPS 2.0 avait des difficultés à séparer plus de deux populations de particules ainsi que des populations de particules dont le diamètre était trop proche. Dans le cas du latex des champs, caractérisé par une importante polydispersité, l'HPPS 2.0 distingue malgré tout clairement deux populations. La première est centrée autour d'un diamètre de l'ordre de 150 nm et la seconde autour de 700 nm. La distribution granulométrique est néanmoins très large. L'Autosizer 4800 donne des résultats très similaires, quel que soit l'angle de détection considéré. Pour un angle égal à 50° , la plus petite population est cependant centrée autour d'un diamètre inférieur, de l'ordre de 100 nm alors que la population de grosses particules est centrée autour d'un diamètre cohérent avec les autres analyses (700-800 nm). Pour un angle de détection faible, les plus grosses particules sont plus facilement détectées que les petites, ce qui explique ce résultat. Le choix de l'algorithme possède très peu d'influence sur la distribution granulométrique déterminée par l'Autosizer 4800, quel que soit l'angle de détection considéré. Par ailleurs, l'algorithme CONTIN génère des distributions plus larges que l'algorithme NNLS.

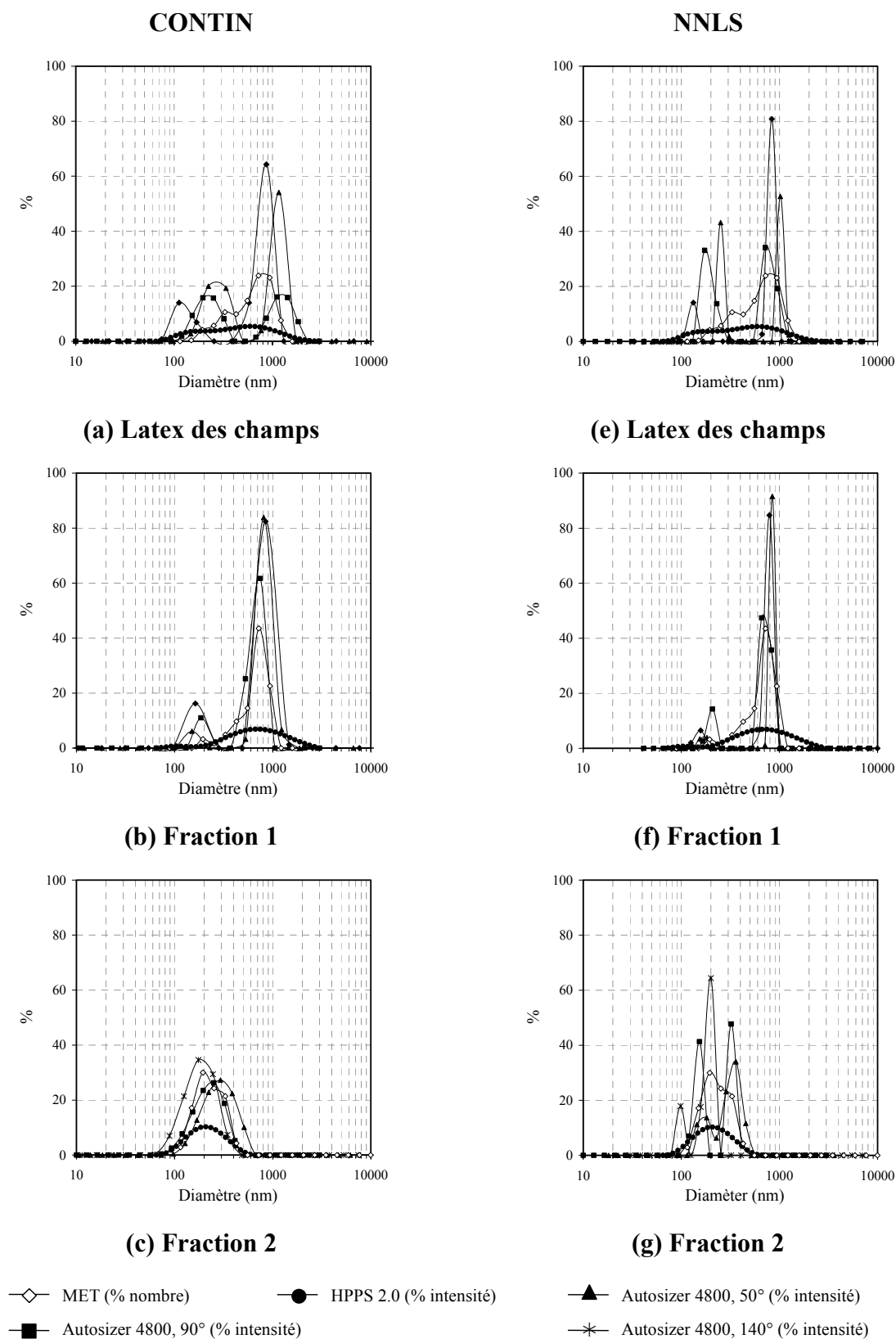


Figure III-8 : Distribution granulométrique des différentes fractions du latex naturel (analysé par l'Autosizer)

L'analyse de la fraction 1 accentue les différences entre l'HPPS 2.0 et l'Autosizer 4800. La Figure III-8 (b & f) confirme que la fraction 1 est majoritairement composée des grosses particules, mais les distributions déterminées à la fois à partir des images MET et par l'Autosizer 4800 mettent en évidence la présence d'une population de petites particules. Celles-ci indiquent que la centrifugation du latex des champs n'a pas permis de séparer parfaitement les deux fractions. L'HPPS 2.0 sépare plus difficilement les deux populations et détermine une distribution granulométrique très large, centrée sur un diamètre de l'ordre de 700-800 nm.

L'analyse de la fraction 2 est plus délicate à réaliser en raison d'une moins bonne qualité des images obtenues par microscopie. Pour cette fraction, la présence importante de non caoutchoucs altère la qualité de l'image réalisée au MET, rendant impossible la détermination de la distribution granulométrique. Seuls les instruments de mesure basés sur la DDL doivent donc être considérés. L'HPPS 2.0 donne une distribution granulométrique unimodale, centrée sur un diamètre de l'ordre de 200 nm. L'Autosizer 4800 donne des résultats sensiblement équivalents. Cependant, lorsque l'algorithme NNLS est utilisé, les distributions granulométriques sont bimodales, faisant apparaître deux pics centrés autour des diamètres 150 nm et 350 nm à 50° ainsi qu'à 90° et autour de 100 nm et 200 nm à 140°. Sachant que l'algorithme NNLS est le seul à discriminer deux populations de particules au niveau de la fraction 2, il convient d'être prudent quand à la pertinence des résultats. Il apparaît donc que la fraction 2, également appelée « skim », est composée de petites particules dont la taille est de l'ordre de 200 nm.

La détermination de la granulométrie du latex naturel est une étape préliminaire essentielle dans le cadre de la caractérisation de la matière première à transformer. Elle n'est cependant ni évidente ni immédiate et mérite une attention particulière. Le latex naturel subissant des variations saisonnières et sa qualité pouvant dépendre de l'arbre d'où il est extrait, il est nécessaire de se doter d'une technique fiable et rapide pour déterminer sa granulométrie.

L'étape de validation réalisée à partir des échantillons étalon a permis de mettre en évidence que les techniques de mesure basées sur la DDL sont rapides et simples d'utilisation,

et très efficace lorsqu'il s'agit de caractériser une suspension simple : monomodale ou bimodale lorsque les tailles de particules sont très différentes. Dans des cas plus complexes, les analyses réalisées à partir d'instruments de mesure DDL doivent être considérées avec plus de prudence, mais nous avons montré que l'Autosizer 4800 permet néanmoins d'estimer correctement des suspensions complexes grâce à sa souplesse d'utilisation (différents algorithmes proposés et variation possible de angle de détection). Appliqué à la caractérisation du latex naturel, la méthodologie mise en place, combinée à la préparations d'échantillons spécifiques (centrifugations pour séparer les différentes fractions), a permis de mettre en évidence que le latex naturel contient principalement deux grandes fractions de particules : une fraction majoritaire (80%) de grosses particules (≈ 800 nm) et une fraction minoritaire (20%) de petites particules (≈ 200 nm).

2. CHARACTERISATION CHIMIQUE ET MACROMOLECULAIRE DES FILMS

2.1. Analyses chimiques par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS ou ESCA)

2.1.1. Influence du fractionnement

Le latex des champs (LC) est centrifugé afin d'obtenir deux fractions : la fraction 1 (F1) ou « crème », centrifugée une fois et la fraction 2 (F2) ou « skim », centrifugée une fois. Des films ont été préparés à partir du latex des champs, de la fraction 1 et de la fraction 2. Les résultats en spectroscopie de photoélectrons sont représentés dans la Figure III-9.

Pics de photoélectrons C 1s

La décomposition des pics de photoélectrons révèle la présence de 4 composantes.

- La composante majoritaire localisée à 285 eV est caractéristique des liaisons C–C et C–H (groupements méthyles). Ces liaisons se trouvent essentiellement dans le poly(*cis*-1,4-isoprène) et en partie dans les acides gras.
- La composante positionnée à environ 286,5 eV est attribuée à des liaisons C–O (éther ou alcool) dans des environnements C₂–(HC)–O. Ces liaisons peuvent se trouver dans

le tween 20, tensioactif utilisé pour stabilisé le latex, ou dans certains lipides (triacylglycérols, phospholipides).

- La composante positionnée à environ 287,6 eV est attribuée à des liaisons C=O dans des environnements C-(C=O)-C (cétone) ou N-(C=O)-C (amide). Les liaisons N-(C=O)-C peuvent se trouver dans les protéines.
- La composante localisée à 289 eV est attribuée à des liaisons C=O dans des groupements O-C=O (ester). Ces liaisons peuvent se trouver dans certains lipides (triacylglycérols, phospholipides).

L'étude des pics C 1s traités montre que les pics relatifs aux liaisons C-C et C-H restent constants pour les trois échantillons. Pour les liaisons C-O, nous n'observons pas de changement significatif, probablement de par la présence du tween 20. Le changement le plus marqué correspond aux liaisons amides (N-(C=O)-C) qui diminuent fortement après centrifugation (fraction 1 et fraction 2, Figure III-9). La différence n'est pas significative entre les échantillons de F1 et F2. Il semblerait que le pic relatif aux liaisons esters (289 eV) ait également diminué après centrifugation, mais son intensité est très faible avant et après centrifugation.

Ces résultats montrent que ce sont surtout les protéines qui sont éliminées par centrifugation et que les fractions F1 et F2 ne présentent pas de différences significatives en terme de composés non-caoutchoucs.

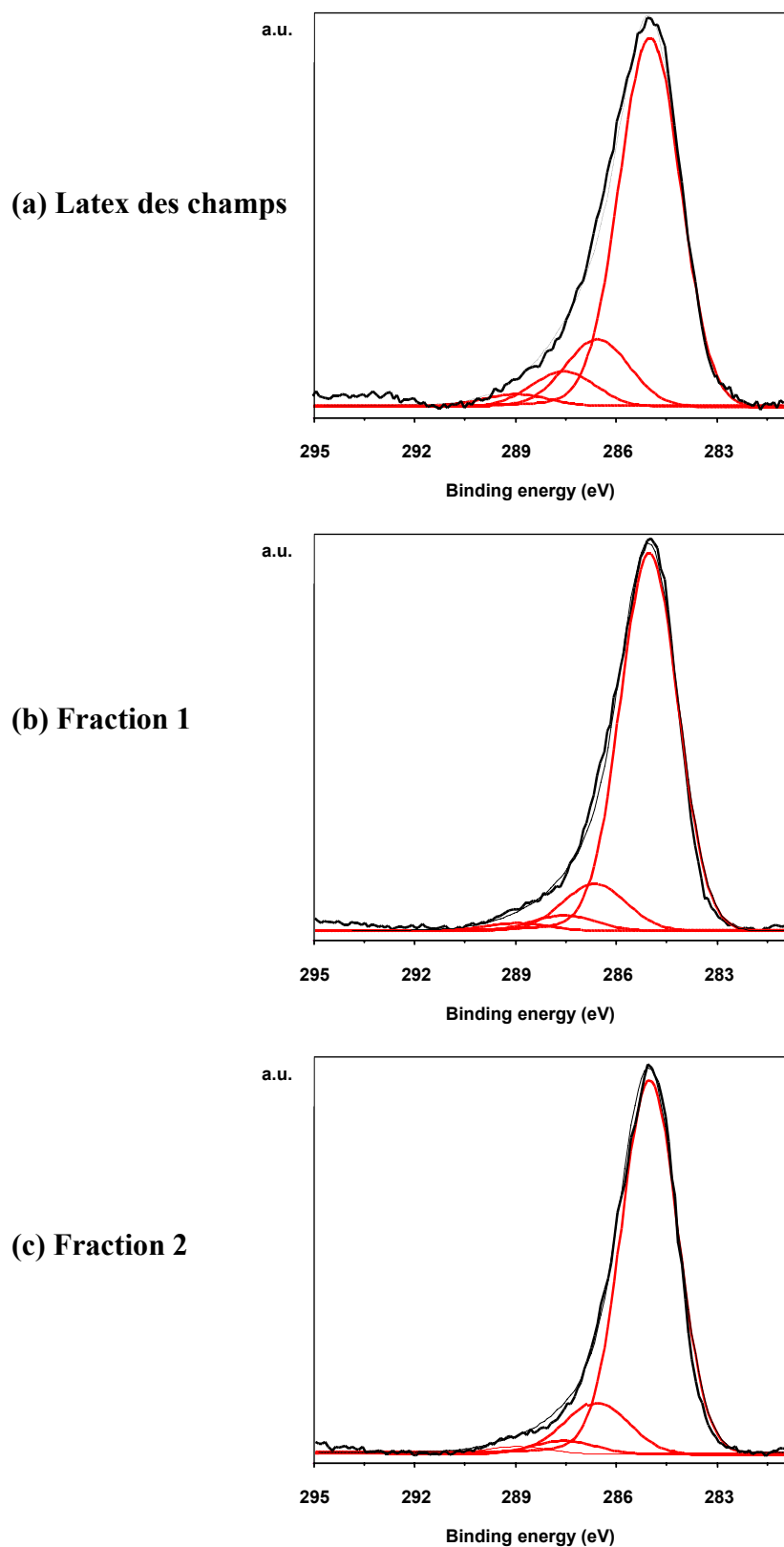


Figure III-9 : Décomposition des pics de photoélectrons C 1s pour les films issus des fractions LC, F1 et F2

2.1.2. Influence du lavage

Afin d'étudier l'effet du lavage, un film de latex des champs (LC) a été trempé dans de l'eau distillée pendant 1 h (LC_L) et un autre film de LC immergé 1 h dans de l'eau distillée à 50°C (LC_LT).

Les pics situés autour de 285 eV, qui représentent les liaisons C–C et C–H dans le poly(*cis*-1,4-isoprène) restent constants pour les trois échantillons (Figure III-10). Après lavage à l'eau à température ambiante, c'est surtout le pic relatif aux éthers (C–O) qui diminue après le lavage, probablement le tween 20 qui est éliminé. Le lavage à l'eau à 50°C a pour conséquence une diminution du pic relatif aux protéines (amide, N–(C=O)–C). Il semblerait que le pic relatif aux liaisons C=O (esters) ne varie pas après lavage à l'eau à 50°C, alors qu'il avait diminué un peu après un lavage à température ambiante.

En conclusion, les résultats de XPS mettent en évidence une diminution des protéines dans les fractions 1 et 2 après centrifugation. Il n'est pas possible de différencier ces deux fractions de façon significative quant à leur taux de protéines.

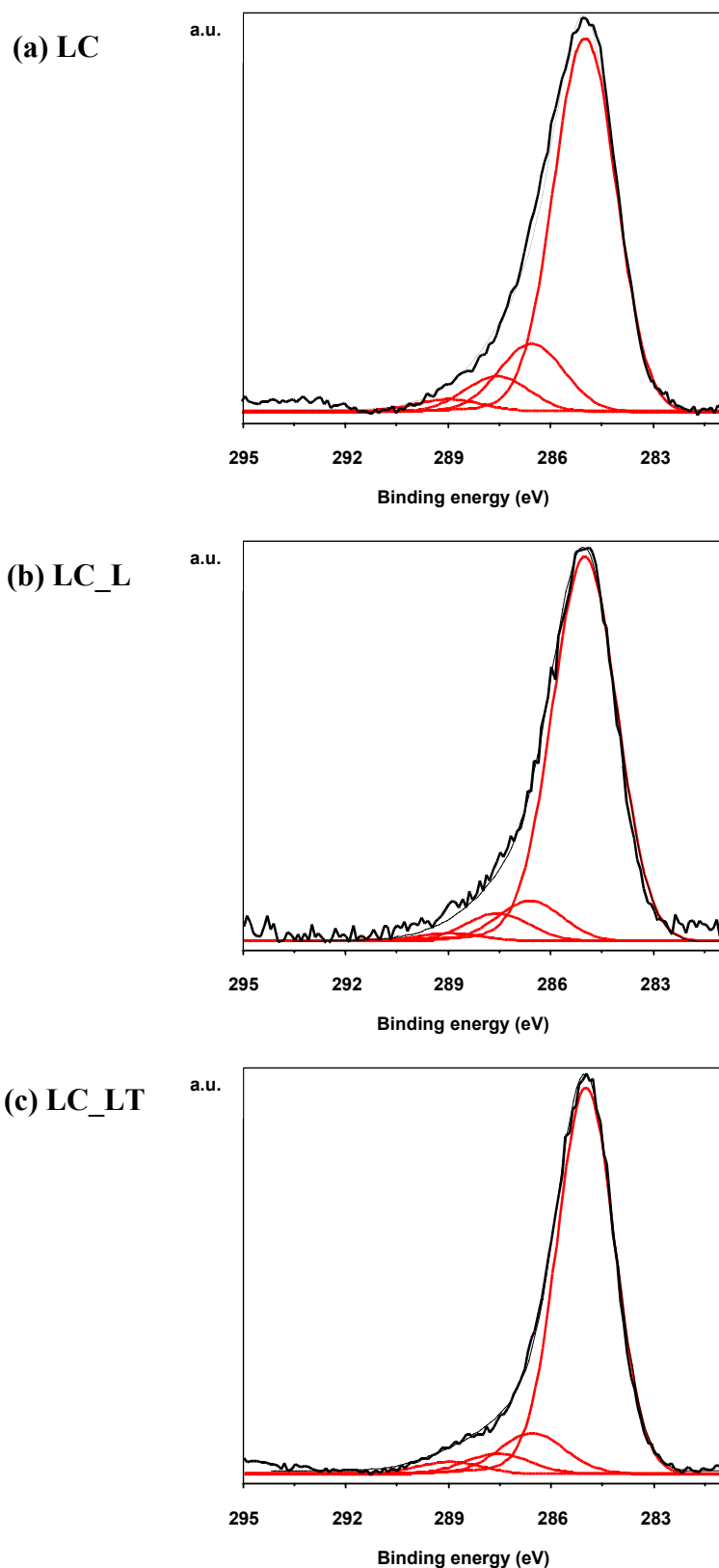


Figure III-10 : Décomposition des pics de photoélectrons C 1s pour les films issus des fractions LC, LC_L et LC_LT

2.2. Structure macromoléculaire

La structure macromoléculaire des films obtenus avec les différentes fractions (Tableau III-1) a été étudiée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Seules les fractions F1_2C et F2_2C présentent des différences significatives entre elles au niveau de la masse molaire moyenne en poids (M_w) et du taux de gel (Tableau III-2). Le film issu de la fraction F2_2C présente une M_w et un taux de gel supérieurs à celui fabriqué avec la fraction F1_2C. Cette plus grande quantité de gel pour F2_2C est cohérente avec la quantité de protéines également plus importante dans la fraction F2_2C. En effet, les protéines sont impliquées dans la formation du gel dans le caoutchouc naturel [Grechanovskii, 1975 ; Tanaka *et al.*, 1997]. En terme de distribution des masses molaires (Figure III-11), la fraction F2_2C se distingue par moins de chaînes courtes que F1_2C. Une étude comparable avait été réalisée par Sakdapipanich *et al.* (2002) mais après une purification très poussée du caoutchouc (précipitation, extraction à chaud et méthanolyse). Ils avaient également constaté une distribution unimodale pour le skim (fraction 2) et bimodale, par contre, pour la crème (fraction 1). Ces différences sont probablement liées aux multiples traitements chimiques utilisés par Sakdapipanich *et al.* (2002) dont la conséquence essentielle est la destruction du gel et l'élimination des protéines [Tarachiwin *et al.*, 2005]. Toutefois, dans les deux publications précédemment citées, pour la fraction 2, les taux de protéines après purification donnés sont contradictoires : 0,02 % pour l'une [Sakdapipanich *et al.*, 2002] et entre 0,05 et 0,335 pour l'autre [Tarachiwin *et al.*, 2005]. Dans cette dernière publication, Tarachiwin *et al.* (2005) montrent qu'avant purification les petites particules possèdent un taux de protéines plus important.

Tableau III-1: Description des échantillons

Dénomination	Description des échantillons
LCNL	Latex des champs non lavé composé de deux populations, des petites particules (environ 200 nm) et des grandes particules (environ 800 nm), et du sérum composé de protéines, de phospholipides et des autres non caoutchoucs.
F1_1C	Suspension contenant la fraction 1 (ou crème), qui correspond aux plus grosses particules (de l'ordre de 800 nm), centrifugée une fois
F1_2C	Suspension composée de la même population que F1_1C mais centrifugée deux fois
F2_2C	Suspension contenant la fraction 2 (skim), qui correspond aux plus petites particules (de l'ordre de 200 nm), centrifugée deux fois.

Tableau III-2 : Masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w), taux de gel et de protéines pour les films issus des différentes fractions testées.

Echantillons	Taux de protéines (%) ^(a)	Gel (%)	M_w (kg/mole)	M_n (kg/mole)	I (%)
LCNL	1,85	41,6	741	105	7,06
F1_1C	1,27	35,0	718	153	4,72
F1_2C	0,92	27,2	680	100	6,78
F2_2C	2,04	47,0	762	117	6,57

^(a) déterminé par dosage de l'azote, bien que les composés azotés soient essentiellement des protéines, des acides aminés sont également présents (environ 13 % des produits azotés).

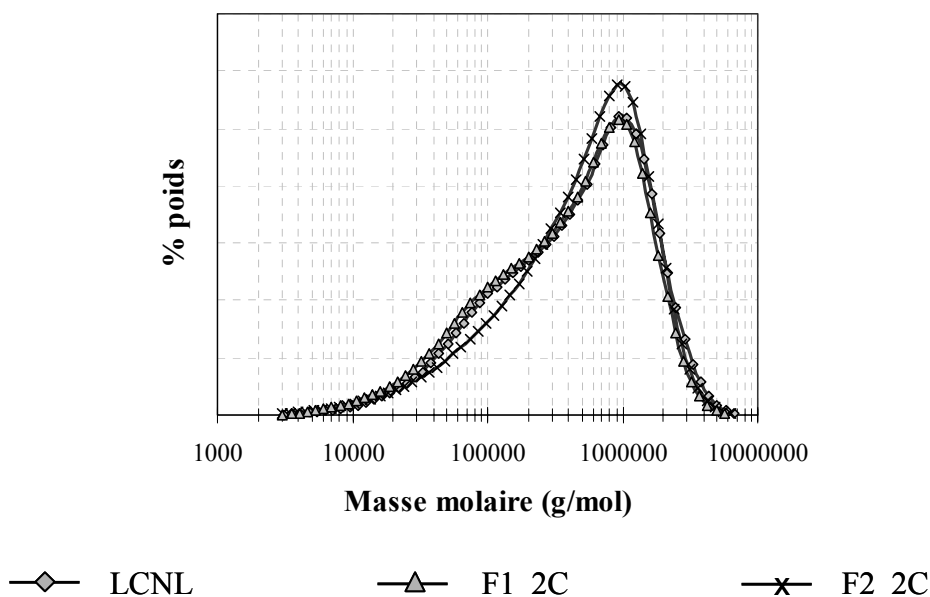


Figure III-11 : Distribution des masses molaires pour les films issus des différentes fractions testées

En conclusion, l'analyse élémentaire de nos films a montré que la fraction 1 centrifugée deux fois (F1_2C) renfermait moins de protéines que la fraction 2 centrifugée deux fois (F2_2C), ce qui n'avait pu être mis en évidence par XPS. Les films obtenus à partir de F2_2C présentent également un taux de gel, et donc de réticulation, plus important. En outre, la double centrifugation entraîne une baisse de l'ordre de 27% du taux de protéines (F1_1C versus F1_2C).

3. ELABORATION DES FILMS DE LATEX PAR SECHAGE

Au niveau de la filière globale d'élaboration des films à base de latex naturel, le séchage constitue une étape importante ; en effet, cette étape permet de faire évoluer la matière de l'état de suspension (latex) à l'état de film solide (caoutchouc sec), par le biais du départ d'eau. Au niveau industriel, l'opération de séchage est réalisée à haute température (environ 100°C), ce qui permet de réduire sa durée.

Dans le cadre de ce travail, nous avons souhaité étudier l'influence de la fraction du latex ainsi que des paramètres procédé sur les cinétiques de séchage dans des conditions de températures relativement douces ($T = 40^{\circ}\text{C}$). Les différentes fractions testées sont en premier

lieu liées aux différentes fractions contenues dans la suspension initiale extraite de l'arbre : après centrifugation, les fraction 1 (crème) et 2 (skim) peuvent être extraites, lesquelles possèdent des granulométries et des compositions en terme de non-caoutchoucs différentes. D'autre part, l'influence de la vulcanisation a également été étudiée.

Le séchage a été réalisé dans un séchoir où les paramètres procédé étaient contrôlés ; ceux-ci sont au nombre de trois : la température du réacteur, l'humidité relative du courant gazeux et sa vitesse (hydrodynamique du courant gazeux). L'ensemble des expériences a été réalisé à la même température (40°C), et pour une même vitesse de l'air. Seule l'humidité relative du courant gazeux a été modifiée dans une large gamme (0-75%). Ce paramètre procédé est crucial car il caractérise la force motrice au transfert d'eau de la solution vers l'atmosphère du séchoir.

Quelle que soit la fraction considérée, le latex naturel a été centrifugé avant séchage de façon à atteindre une teneur en matière sèche de l'ordre de 60% TSC (*total solid content*). Ces conditions correspondent aux conditions dans lesquelles le séchage est réalisé industriellement lorsque l'on souhaite élaborer des films minces. Il est toujours préférable d'éliminer l'eau d'abord par des moyens mécaniques avant de procéder au séchage car l'enthalpie de vaporisation de l'eau est élevée et le séchage requiert beaucoup d'énergie. D'autres essais de séchage ont toutefois été réalisés à partir de latex synthétiques (copolymère de butadiène-acrylonitrile (BA) et copolymère de butadiène-styrène (BS)) et de latex des champs à des concentrations moins élevées (20% TSC) afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les cinétiques de séchage.

Si la littérature scientifique est très fournie en ce qui concerne l'élaboration de films à base de latex synthétique par séchage, les films à base de latex naturel ont été moins étudiés sous cet angle.

3.1. Films vulcanisés

La première partie de ce travail a donc consisté à étudier l'influence du fractionnement du latex naturel par centrifugation sur les cinétiques de séchage. Dans le cadre de ces expériences, l'humidité relative du courant gazeux a été maintenue constante, égale à 70%. Par ailleurs, nous avons choisi de travailler avec des suspensions renfermant les agents de vulcanisation car elles correspondent aux suspensions effectivement utilisées industriellement pour élaborer des films minces (gants, préservatifs, etc.). Dans ce cas, les quatre suspensions suivantes ont été séchées :

- LCNL : suspension de latex des champs, qui contient l'ensemble des particules de latex ;
- F1_2C : suspension contenant la fraction 1 (crème), qui correspond aux plus grosses particules (de l'ordre de 800 nm) ;
- F2_2C : suspension contenant la fraction 2 (skim), qui correspond aux plus petites particules (de l'ordre de 200 nm) ;
- F1F2_2C : suspension contenant un mélange de la fraction 1 et de la fraction 2 (rapport 1/1 en masse). Cet échantillon se distingue également du latex des champs par une quantité de sérum inférieure car deux centrifugations ont été réalisées. Cet échantillon possède une distribution granulométrique polydisperse avec de grosses et des petites particules, mais sa composition en non-caoutchoucs diffère de celle du latex des champs.

La TSC initiale des différentes fractions est égale à 60% pour le LCNL et la fraction 1, 55% pour le mélange fraction 1 + fraction 2 et 50% pour la fraction 2. Sur la Figure III-12 est reportée l'évolution de la perte en eau par unité de surface pour les différentes formulations.

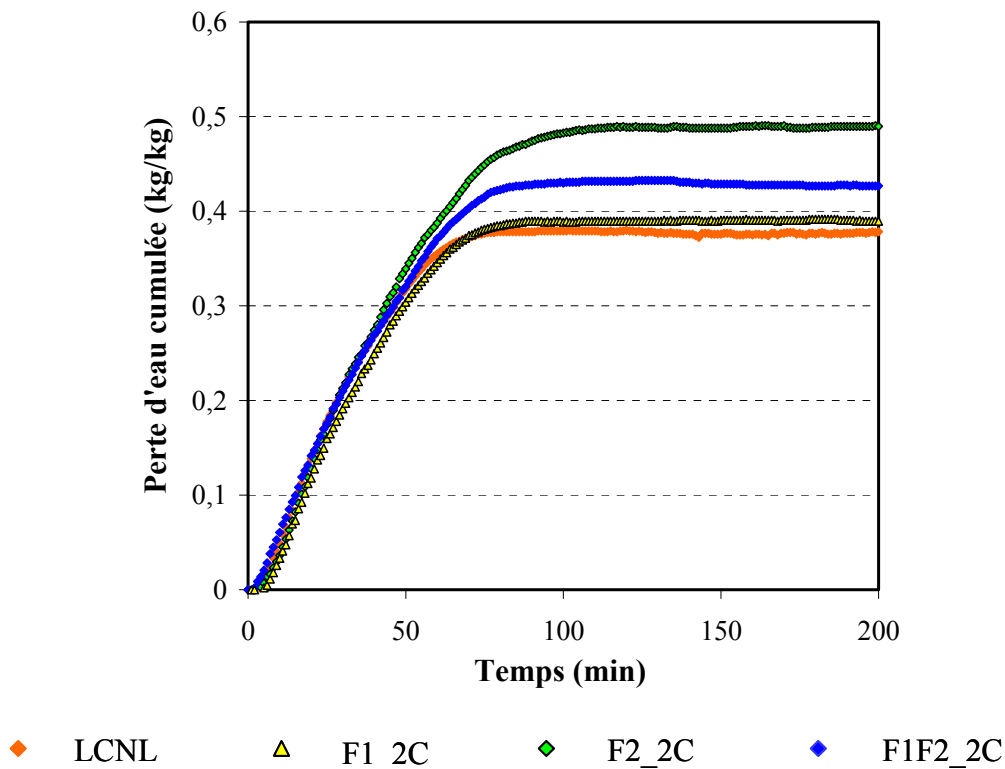


Figure III-12 : Evolution de la perte en eau cumulée au cours du temps

Cette figure fait apparaître deux périodes distinctes : (i) une première période pendant laquelle la vitesse de séchage décroît au cours du temps, puis (ii) une seconde période au cours de laquelle la vitesse de séchage décroît très rapidement et où la perte en eau atteint un palier. Le temps de séchage auquel intervient le décrochage entre les deux périodes est similaire pour l'ensemble des formulations ; il est de l'ordre de 70 minutes.

De façon générale, on distingue très peu d'influence de la formulation sur la cinétique de perte en eau. Pendant la première période de séchage, les courbes semblent même confondues pour l'ensemble des films. Une différence apparaît en terme de perte en eau limite, qui correspond au palier de la courbe. Cette différence s'explique par le fait que la perte en eau est directement fonction de la teneur en matière sèche initiale, laquelle diffère suivant les fractions considérées. Elle est de l'ordre de 60% pour le latex des champs et la fraction 1, de l'ordre de 55% pour l'échantillon composé du mélange entre la fraction 1 et la fraction 2 et de l'ordre de 50% pour la fraction 2. Il est donc logique que la perte en eau

maximale corresponde au séchage de la fraction 2 et que la perte en eau minimale corresponde au séchage du latex des champs et de la fraction 1.

Par ailleurs, on peut noter l'influence de la TSC initiale sur le temps de séchage : celui-ci est moins long pour le film à base de fraction 2 que pour celui à base du mélange fraction 1 + fraction 2, lui-même moins long que ceux à base de fraction et de latex des champs. Plus l'échantillon contient d'eau au départ, plus le temps de séchage est élevé.

Pour s'affranchir de la différence de comportement due à la teneur en eau initiale, il est donc intéressant de représenter l'évolution de la teneur en eau base sèche X (kg d'eau/kg de matière sèche) pour l'ensemble des échantillons en fonction du temps (Figure III-13). Les matières volatiles contenues dans le latex sont constituées d'eau et d'ammoniac. L'ammoniac est présent en faible quantité par rapport à l'eau et il s'évapore très rapidement en tout début de séchage. Dans la suite de l'étude, nous considérerons que la teneur en matières volatiles peut être assimilée à la teneur en eau.

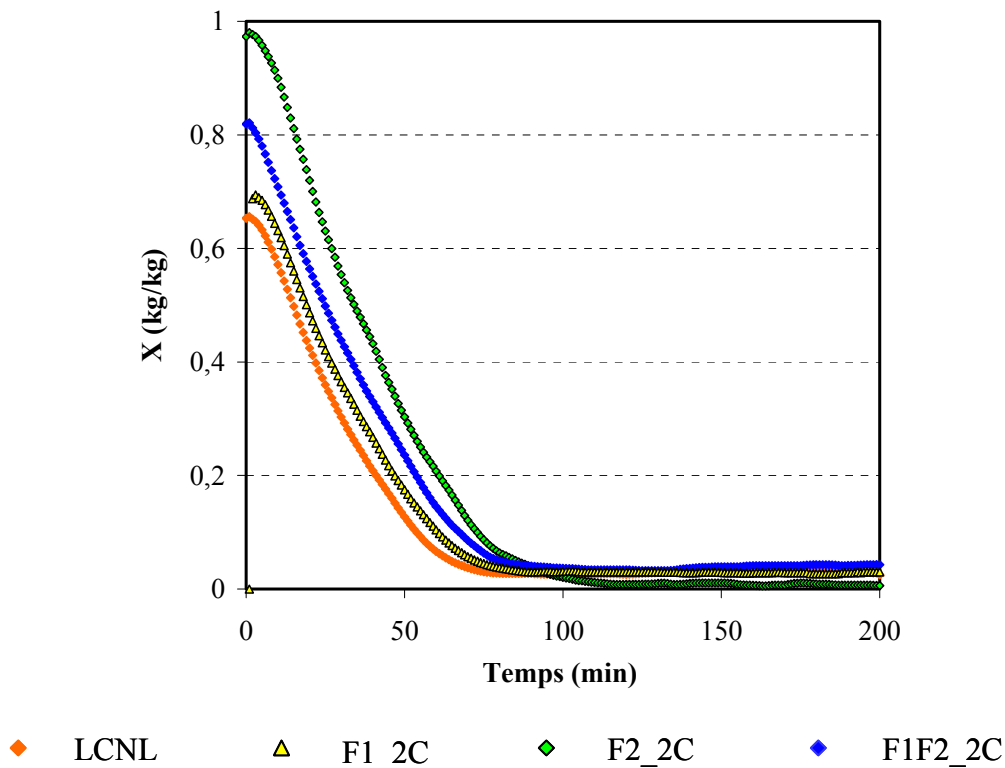


Figure III-13 : Evolution de la teneur en eau en fonction du temps pour les différentes fractions

La Figure III-13 montre que les différentes fractions ont un comportement très similaire au cours du séchage et que la teneur en eau résiduelle atteinte en fin de séchage est très proche. Si les courbes relatives à la fraction 1, au latex des champs et au mélange fraction 1 + fraction 2 sont même confondues, celle relative à la fraction 2 montre que la teneur en eau résiduelle est inférieure. Quelques essais de répétabilité n'ont toutefois pas confirmé ce phénomène. Il apparaît donc que la formulation ne possède pas d'influence sur la quantité d'eau résiduelle en fin de séchage dans le séchoir. Celle-ci est proche de 0,03 g/g, ce qui correspond à une fraction volumique en eau égale à 2,5%.

Afin de vérifier si les trois étapes classiques du séchage ont lieu (séchage à vitesse constante, puis décroissante et enfin quasi nulle pendant l'interconnection des chaînes de polymère), ou si seulement deux étapes interviennent, nous avons tracé l'évolution du flux d'évaporation d'eau au cours du temps pour les différentes fractions (Figure III-14). Ce flux est ramené à la surface initiale du film.

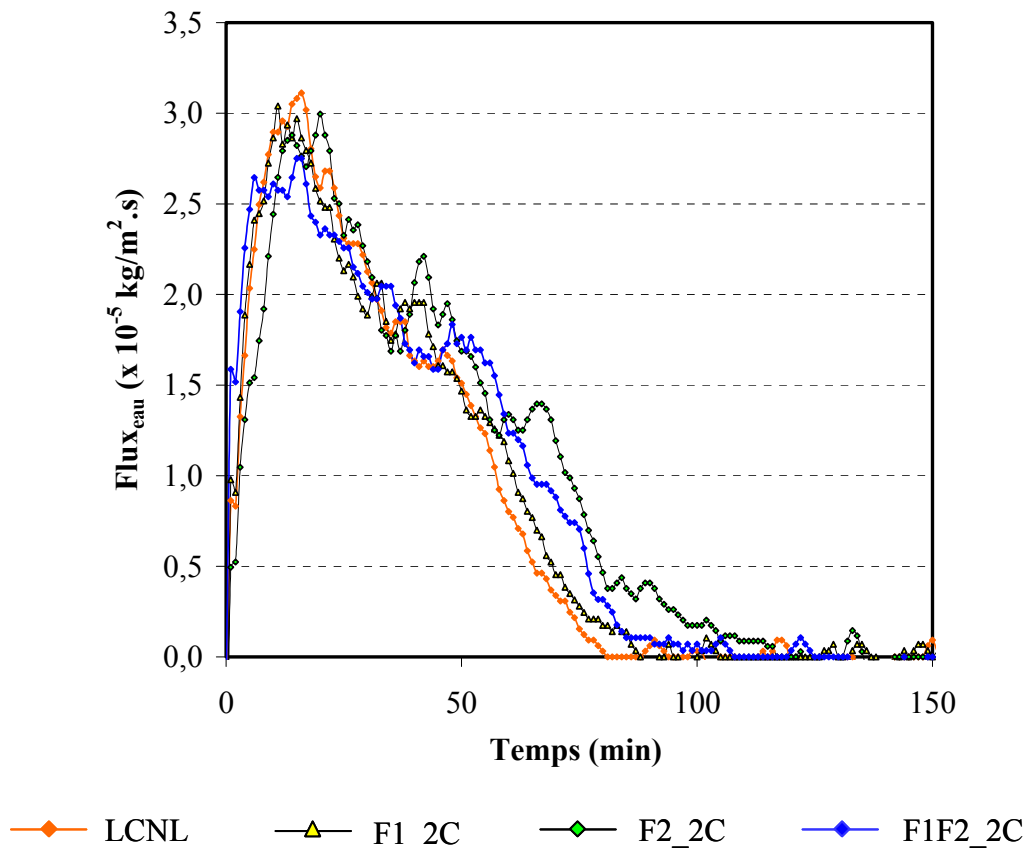


Figure III-14 : Evolution du flux d'évaporation au cours du temps

Les flux d'évaporation sont calculés à partir de l'évolution de la teneur en matières volatiles (X). Comme le calcul fait intervenir une dérivation entre deux pas de temps, la courbe représentant X a été lissée afin d'obtenir des courbes de flux les moins bruitées possible. Malgré le lissage, la Figure III-14 montre que les courbes de flux sont encore partiellement bruitées. Par ailleurs, la température dans le séchoir est maintenue constante à l'aide d'une résistance thermique qui entoure la paroi du séchoir. Un régulateur PID contrôle la température et la maintient entre deux valeurs, inférieure et supérieure, par un effet d'hystérésis. Le régulateur alimente donc la résistance par période et la température oscille autour des deux valeurs limites T_{inf} et T_{sup} , qui entourent $T_{\text{moy}} = 40^{\circ}\text{C}$. Même en imposant une amplitude la plus faible possible pour l'hystérésis, les oscillations de la température sont inévitables avec ce système de régulation. C'est à cause de cette hystérésis que des oscillations apparaissent au niveau des courbes de flux. Ces oscillations ne perturberont cependant pas l'analyse générale des cinétiques de séchage.

La Figure III-14 met en évidence trois points :

- Un retard est observé en début de séchage avec un flux d'évaporation qui augmente pendant environ 10 minutes pour atteindre une valeur maximale.
- Les courbes sont similaires quelle que soit la formulation considérée, tant au niveau de l'allure que de l'ordre de grandeur du flux.
- Le flux d'évaporation décroît au cours du temps après avoir atteint une valeur maximale en début de séchage.

La période de latence en début d'expérience peut être due à deux raisons majeures :

- (i) le film est initialement étalé sur une plaque de verre dans une boîte à gant, à une température de 20°C . Même si la plaque a été préalablement réchauffée pendant 15 minutes dans le séchoir, la suspension entre dans le séchoir de séchage à une température inférieure à 40°C . L'activité de l'eau en phase liquide va donc progressivement augmenter jusqu'à ce que la température atteigne 40°C environ (si l'on ne tient pas compte de la perte d'énergie par vaporisation). Le flux d'eau aura donc tendance à augmenter en début de séchage. Néanmoins, nous avons montré par des simulations numériques que le temps de mise à l'équilibre thermique pour

une plaque de verre de 2 mm d'épaisseur est très faible, de l'ordre de quelques secondes. Cela n'explique donc pas complètement la période de latence observée.

- (ii) Lorsque la plaque de verre sur laquelle le latex a été étalé entre dans le séchoir, sa température est inférieure à 40°C et elle est immédiatement mise en contact avec un courant gazeux saturé en eau et à une température telle qu'à 40°C, son humidité relative soit égale à la valeur désirée. A titre d'exemple, la température du courant gazeux est égale à 34,7°C lorsque l'humidité relative dans le séchoir doit être égale à 70%. En début de séchage, puisque la plaque peut avoir une température inférieure à 40°C, il peut se produire un phénomène de condensation, qui disparaît dès que la température de la plaque est stabilisée à la température du séchoir. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement dans le cas du séchage d'une plaque de verre immaculée, placée dans le séchoir. Le suivi de sa masse au cours du temps a montré une légère augmentation en début de séchage (condensation), puis une diminution progressive (séchage seul).

Le flux initial d'évaporation est de l'ordre de 3.10^{-5} kg/m².s pour l'ensemble des fractions étudiées. Les écarts ($3,2.10^{-5}$ kg/m².s pour le latex des champs et $2,8.10^{-5}$ kg/m².s pour le mélange fraction 1 + fraction 2) doivent être considérés avec prudence car le flux dépend fortement de la température du réacteur par le biais de l'humidité relative. Comme la température évolue entre deux valeurs maximale et minimale, la force motrice au transfert évolue également et les états initiaux pour les différentes formulations ne sont sans doute pas exactement identiques.

Ce flux initial d'évaporation a été comparé au flux d'évaporation de l'eau pure dans les mêmes conditions de température, d'humidité et d'hydrodynamique du courant gazeux :

$$\frac{\text{flux initial d'évaporation}}{\text{flux eau pure}} = \frac{3.10^{-5}}{7,43.10^{-5}} = 0,403$$

Croll (1987) a étudié les cinétiques de séchage de différents latex et a montré que pendant la première phase (séchage à vitesse constante) le taux d'évaporation était de l'ordre

de 85% du taux d'évaporation de l'eau pure, quelle que soit la formulation considérée (peintures ou autres suspensions).

Dans le cadre de nos expériences, la vitesse de séchage n'est pas constante et le taux d'évaporation initial n'est que de 40% du taux d'évaporation de l'eau pure dans les mêmes conditions. Ces résultats indiquent que le taux d'évaporation initial est plutôt en corrélation avec la fraction surfacique initiale en eau à la surface de la suspension. Une partie de la surface en contact avec l'atmosphère est occupée par les particules, et l'autre partie par l'eau, ce qui permet de définir une surface « efficace » au niveau de laquelle se réalise l'évaporation. Cette surface active est représentée par le produit de la surface totale du film par la fraction surfacique de l'eau à l'interface. En première approximation, nous pouvons assimiler la fraction surfacique solide à la fraction volumique solide dans la suspension. Or il est possible de suivre l'évolution de la fraction volumique solide au cours du temps à partir des mesures gravimétriques et de la connaissance de la TSC initiale. La relation entre la fraction volumique solide et la TSC est donnée par l'équation III-1 :

$$\phi_{vol} latex = \frac{1}{1 + \frac{1 - TSC}{TSC} \frac{\rho_{latex}}{\rho_{eau}}} \quad \text{eq. III-1}$$

Initialement, la TSC du latex des champs et de la fraction 1 est de l'ordre de 60%, celle du mélange fraction 1 + fraction 2 de l'ordre de 55% et celle de la fraction 2 de l'ordre de 50%. Si l'on considère que le flux d'évaporation est proportionnel à la fraction de liquide à la surface, le rapport entre le flux d'évaporation des latex sur le flux d'évaporation de l'eau pure doit être de l'ordre de 40 à 50%, ce qui correspond effectivement au résultat que nous avons trouvé. Suivant cette approche, le flux initial devrait être supérieur pour la fraction 2 car sa TSC initiale est la plus faible, mais ce résultat n'est pas parfaitement vérifié. Cela peut être dû au fait que le réglage précis de l'humidité relative dans le séchoir est délicat, surtout pour de fortes humidités telles que 70%. Quelques pourcents d'écart entre deux expériences ont une grande influence sur la valeur des flux d'évaporation. Ceci dit, l'ordre de grandeur des flux d'évaporation initiaux semble montrer qu'une corrélation existe entre les flux d'évaporation initiaux, le flux d'évaporation de l'eau pure dans les mêmes conditions opératoires et la teneur en solide initiale.

Le fait que les flux d'évaporation décroissent au cours du temps est plus surprenant au vu de la littérature scientifique. En effet, de nombreux auteurs ont mentionné le fait que la première phase de séchage était caractérisée par un taux d'évaporation constant dans le temps [Croll, 1986 ; Croll, 1987, Ecksley et Rudin, 1994 ; Poehlein *et al.*, 1975 ; Dobler et Holl, 1996 ; Winnik, 1997]. D'après ces auteurs, le séchage a lieu à vitesse constante jusqu'à ce que la teneur en solide atteigne une valeur limite caractérisée par la mise en contact irréversible des particules et leur déformation si la température est supérieure à la température de transition vitreuse des particules [Croll, 1987, Dobler *et al.*, 1992 ; Hearn *et al.*, 1995 ; Steward *et al.*, 2000]. Dans le cadre de notre étude, la TSC initiale est de l'ordre de 60%, ce qui signifie que la suspension n'est pas encore en état du compactage maximal. Pour la fraction 2, la TSC initiale est encore inférieure, égale à 50%. Malgré cela, le taux d'évaporation diminue au cours du temps pour nos expériences. Une analyse plus précise de cette première étape du séchage a été effectuée avec des suspensions possédant des TSC initiales égales à 20%, ceci afin de confirmer ou d'infirmer que l'on retrouve effectivement les trois étapes classiquement évoquées pour décrire la cinétique de séchage d'un latex. Les résultats sont présentés plus loin.

Afin de nous affranchir du temps, nous avons représenté l'évolution du flux d'évaporation en fonction de leur teneur en matières volatiles X (Figure III-15).

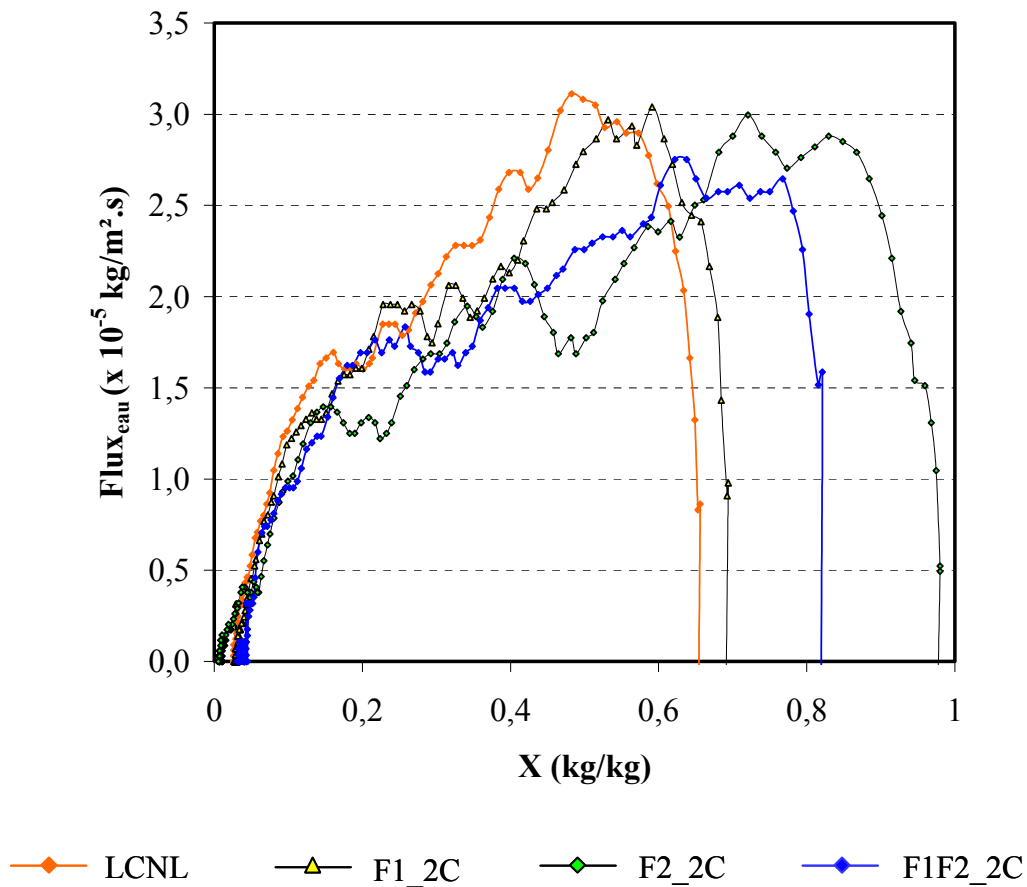


Figure III-15 : Evolution du flux d'évaporation en fonction de la teneur en eau

La décroissance du flux d'évaporation semble constante sur une plage importante de teneur en composés volatils ($0,175 < X < 0,8 \text{ g/g}$). Lorsque X devient très faible, de l'ordre de $0,175 \text{ g/g}$, le flux d'évaporation décroît alors très rapidement pour tendre vers zéro. Sachant que nous avons relié le flux d'évaporation initial à la fraction volumique en eau initiale, nous avons représenté l'évolution du flux d'évaporation ramenée à la fraction volumique en eau, en fonction de la teneur en eau (Figure III-16). La fraction volumique en eau dans le film peut être calculée au cours du temps puisque l'on connaît exactement la teneur en eau initiale.

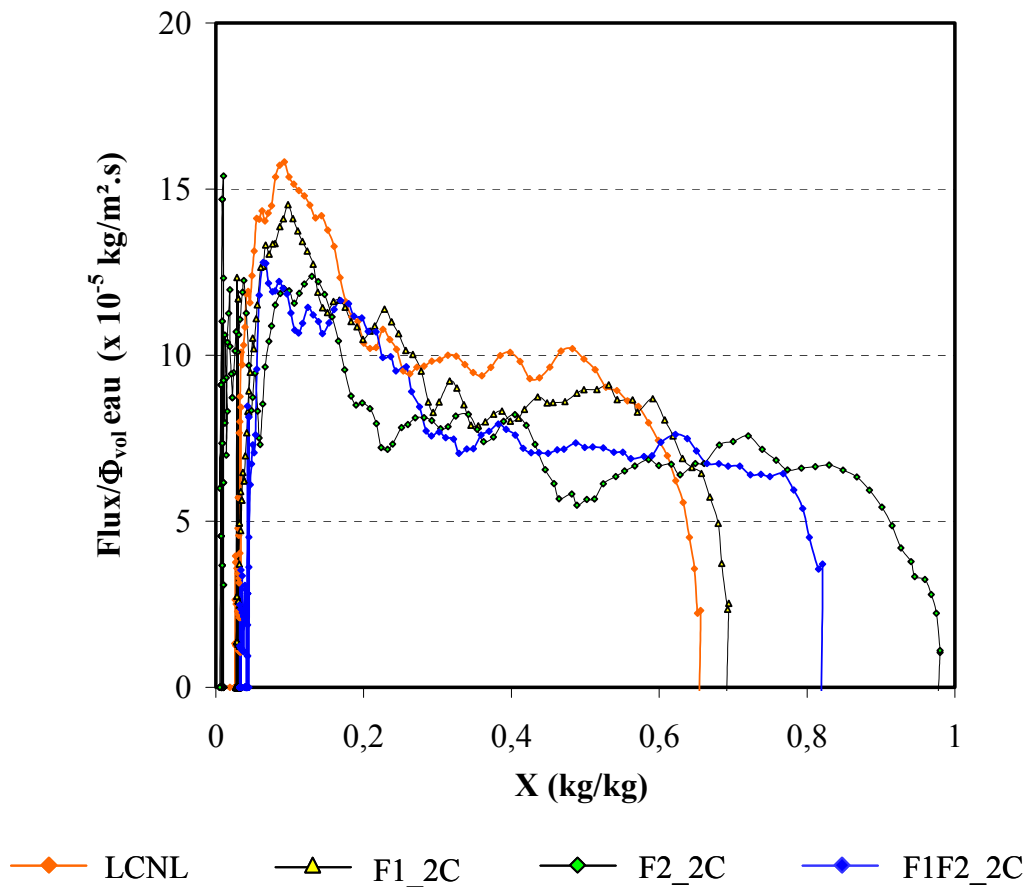


Figure III-16 : Evolution du flux d'évaporation ramenée à la fraction volumique en eau en fonction de la teneur en eau

Une fois passée la période mise en régime de latence en début de séchage, le flux d'évaporation ramené à la fraction volumique en eau est quasiment constant jusqu'à ce que la teneur en eau atteigne une valeur proche de 0,25 g/g, ce qui correspond à une fraction volumique en eau égale à 80%. En fin de séchage, lorsque la teneur en eau devient inférieure à 0,25 g/g, le flux d'évaporation n'est plus directement corrélé à la fraction volumique en eau globale. Ce phénomène peut être dû à l'existence d'un gradient de teneur en eau dans le film. La teneur en eau serait alors supérieure à la surface qu'au cœur du film. Le flux d'évaporation étant relié à la fraction surfacique de l'eau à l'interface, le rapport flux/fraction volumique globale augmente. Ce gradient de teneur en eau dans le film peut être dû à la déformation des particules de latex, qui possèdent une température de transition vitreuse très faible (-70°C). Une fois le contact irréversible créé entre les particules, l'eau contenue dans les interstices est expulsée vers la surface car les particules se déforment pour former un film dense. Dans le cas

où la température minimale de formation du film (qui très proche de la température de transition vitreuse) est inférieure à la température de séchage, de nombreux auteurs ont montré que les films étaient opaques et friables [Ecksley et Rudin, 1990 ; Steward *et al.*, 2000]. L'opacité est due au fait que les interstices ne sont pas comblés par le polymère car la température n'est pas suffisante pour que les particules se déforment. Le fait qu'ils soient friables vient du fait que les particules ne sont liées que par une adhésion simple et que les interconnexions interparticulaires n'ont pas eu lieu. Dans le cas du séchage du latex naturel, le film devient très vite translucide, ce qui traduit le fait que les interstices sont rapidement bouchés par la phase solide qui se déforme. Au niveau des cinétiques, l'effet de cette déformation semble visible en fin de séchage quand la teneur en eau devient très faible.

3.2. Films non-vulcanisés

Une analyse similaire a été effectuée sur le séchage de film à base de latex non-vulcanisé, c'est-à-dire les latex pour lesquels les agents de vulcanisation n'ont pas été ajoutés à la formulation. Afin de permettre la comparaison entre les deux cas, pour les différentes formulations, nous avons représenté les différentes courbes juxtaposées. L'évolution de la perte en eau au cours du temps est ainsi représentée sur la Figure III-17 pour les latex vulcanisés et les latex non-vulcanisés.

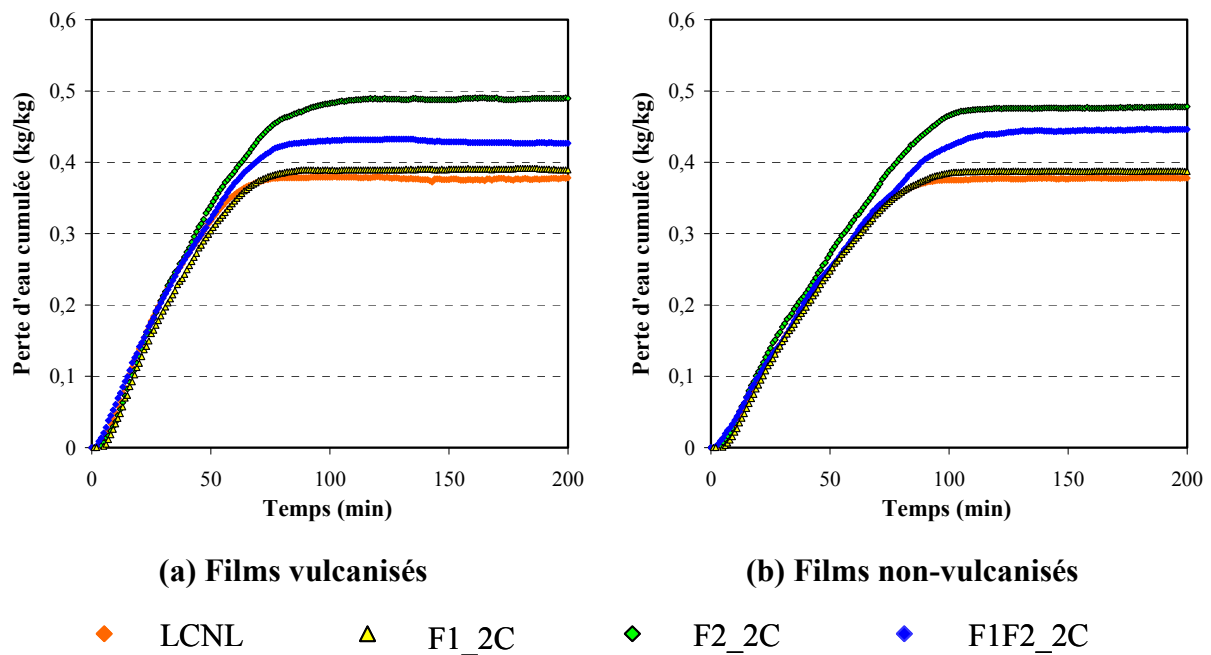


Figure III-17 : Evolution de la perte en eau cumulée au cours du temps

Que les latex soient vulcanisés ou pas ne change pas fondamentalement leur comportement vis-à-vis du séchage, en tout cas au vu de la courbe de perte en eau cumulée. Les allures sont similaires, avec une période de séchage à vitesse décroissante en début de séchage et un fort ralentissement après un peu plus de soixante minutes. Le temps de séchage est plus long pour les latex non-vulcanisés simplement car la quantité de latex étalé sur la plaque de verre était légèrement supérieure.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées à partir de la représentation de la teneur en matières volatiles pour les films vulcanisés et non-vulcanisés (Figure III-18).

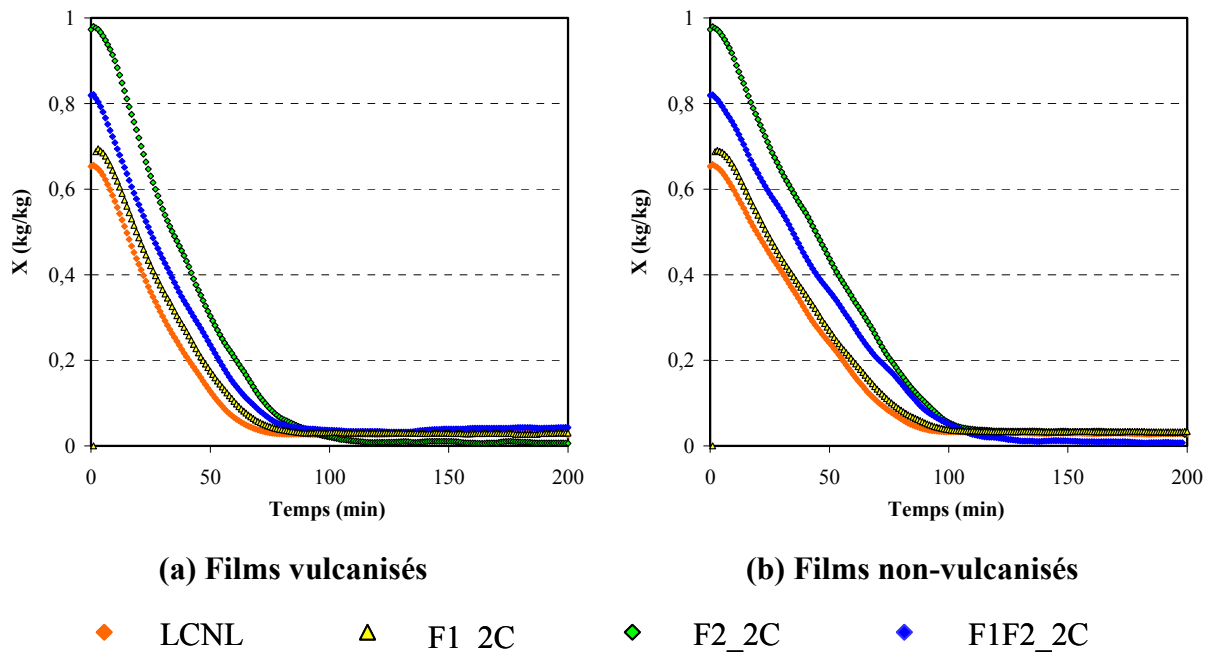


Figure III-18 : Evolution de la teneur en matières volatiles en fonction du temps

La teneur en eau en fin de séchage n'était pas influencée par la formulation et elle ne l'est pas plus par le fait d'ajouter les agents de vulcanisation. En effet la teneur en eau résiduelle est du même ordre de grandeur pour les films non-vulcanisés et pour les films vulcanisés (0,03 g/g), soit une fraction volumique en eau égale à 2,5%.

Comme pour les films vulcanisés, nous pouvons représenter l'évolution du flux d'évaporation en fonction de la teneur en eau (Figure III-19).

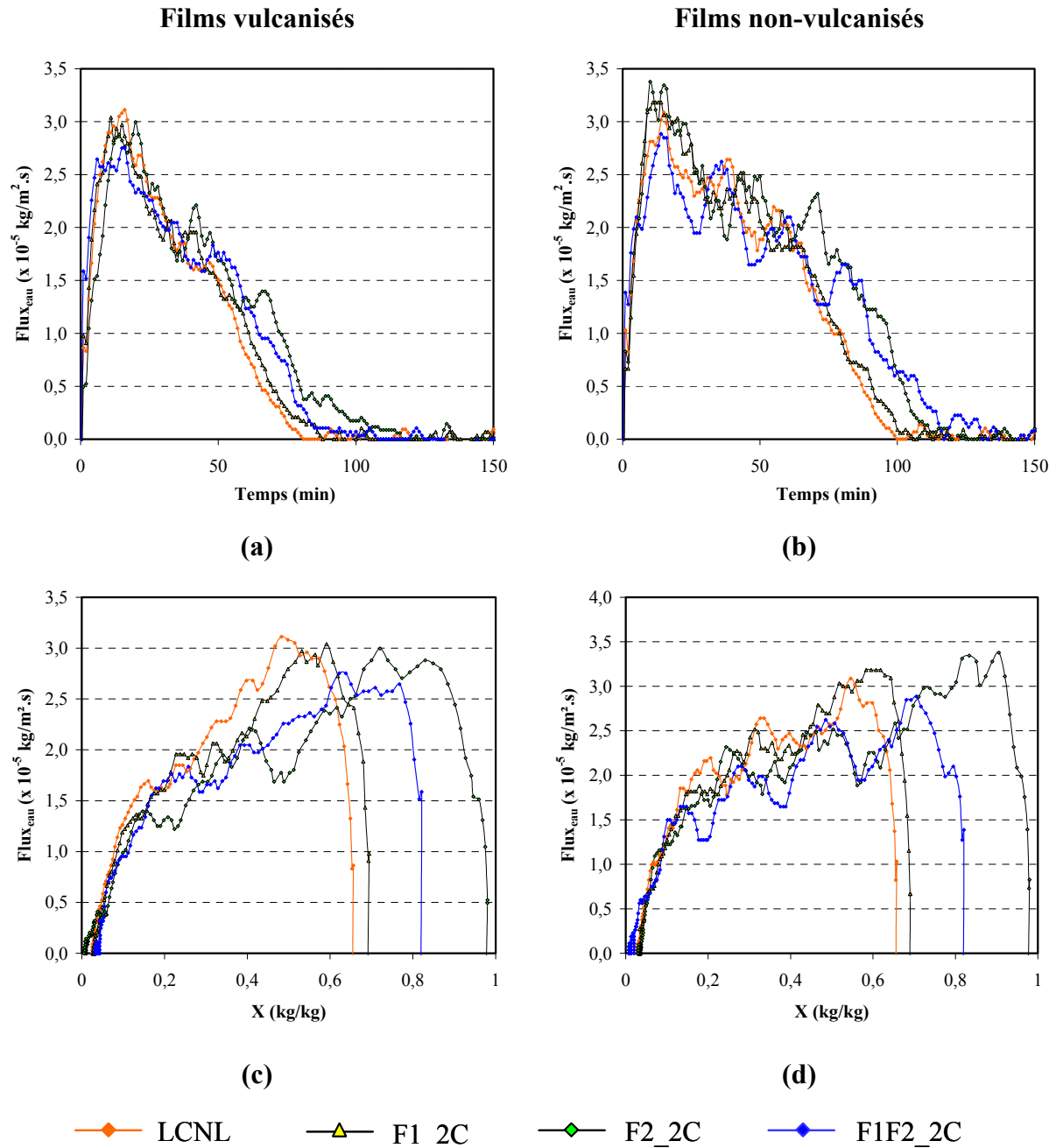


Figure III-19 : Comparaison des flux d'évaporation entre les films vulcanisés et non-vulcanisés

Les tendances sont similaires à celles observées sur les films vulcanisés : (i) le flux diminue à mesure que la teneur en eau décroît, (ii) la décroissance est régulière jusqu'à ce que la teneur en eau atteigne une valeur de 0,2 g/g quelle que soit la fraction de latex considérée, (iii) à partir d'une valeur de teneur en eau égale à 0,2 g/g, le flux d'évaporation décroît

fortement pour tendre vers zéro et les courbes sont presque confondues pour l'ensemble des fractions.

Néanmoins, la décroissance du flux d'évaporation semble moins rapide avec des films non-vulcanisés qu'avec des films vulcanisés. Afin de confirmer ou d'infirmer le fait que le flux d'évaporation est lié à la fraction de la surface occupée par l'eau, l'évolution du flux ramené à la fraction volumique d'eau en fonction de la teneur en eau est représentée sur la Figure III-20.

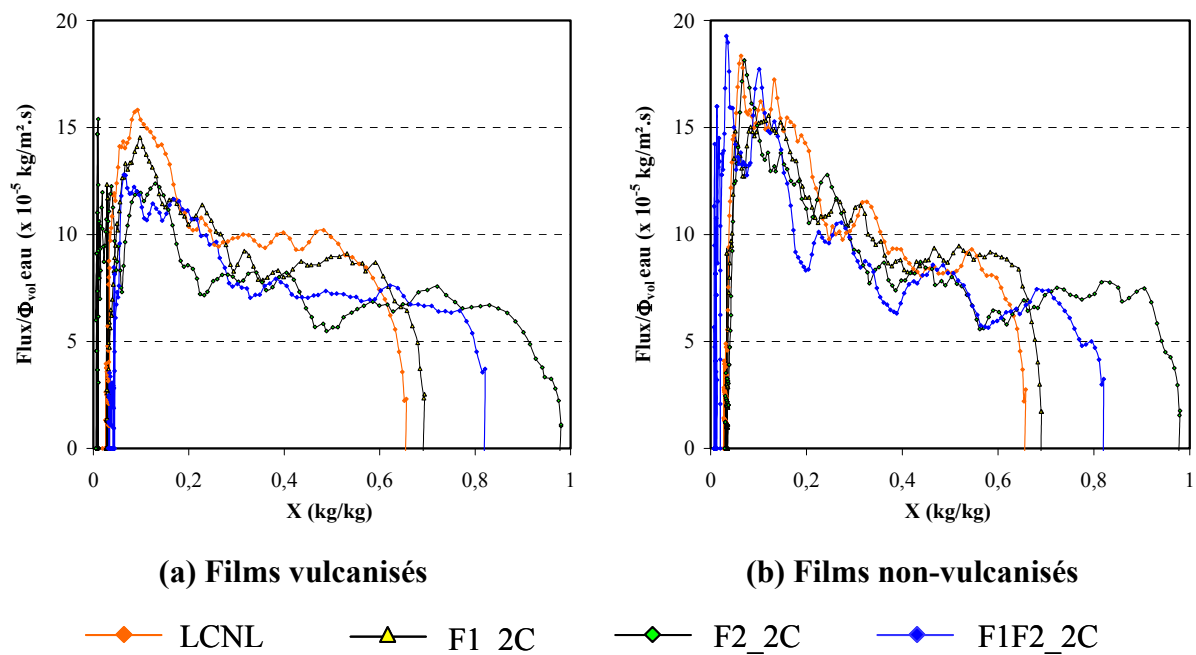


Figure III-20 : Evolution du flux d'eau ramené à la fraction volumique en eau en fonction de la teneur en eau – HR = 70%

Comme pour les films vulcanisés, il est possible de distinguer deux étapes : lorsque la teneur en eau est supérieure à une valeur proche de 0,4 g/g (fraction volumique en eau de l'ordre de 73%), le flux d'évaporation semble directement corrélé à la fraction volumique en eau ($\frac{flux}{\phi_{vol\ eau}} = constante$) ; pour des teneurs en eau inférieures, et quelle que soit la fraction considérée, le flux ramené à la fraction volumique augmente rapidement. Cette augmentation traduit le fait que la fraction volumique globale diminue plus rapidement que le flux

d'évaporation. Comme précédemment, si l'on considère que le flux d'évaporation est lié à la surface occupée par l'eau à l'interface, ce phénomène peut signifier l'existence d'un gradient de fraction volumique en eau entre le fond du film et la surface. Ce gradient semble donc apparaître légèrement plus tôt dans le cas des films non-vulcanisés.

De façon générale, l'influence de la formulation est relativement limitée sur les cinétiques de séchage. Les courbes représentant l'évolution des flux d'évaporation sont similaires et varient en fonction du temps et de la teneur en eau de façon presque identique. Le flux d'évaporation initial est corrélé à la fraction volumique, en considérant que la fraction occupée par l'eau à la surface peut être assimilée à la fraction volumique en eau dans le film. Depuis les valeurs élevées de teneur en eau jusqu'à des valeurs égales à 0,2 g/g (films vulcanisés) et 0,3/0,4 g/g (films non-vulcanisés), le flux ramené à la fraction volumique en eau est constant.

La vulcanisation a pour objectif de créer des pontages entre les chaînes de polymère et de conférer au caoutchouc des propriétés mécaniques intéressantes en terme de résistance à l'élongation. Les agents de vulcanisation sont mélangés au latex avant l'étape de séchage dans le séchoir mais la réaction de vulcanisation proprement dite n'est initiée qu'à des températures supérieures à 120°C. Dans le séchoir de séchage, la vulcanisation n'a donc pas encore eu lieu et il apparaît logique de constater que le comportement des films, qu'ils soient vulcanisés ou non, est similaire.

3.3. Influence de la nature du latex et de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage

3.3.1. Influence de la nature du latex

Si la formulation influence peu les cinétiques de séchage, les paramètres procédés peuvent avoir une grande importance sur le taux d'évaporation, car ils contrôlent la force motrice au transfert de matière. Reste à savoir si le fait de modifier les paramètres procédés (température, humidité relative ou hydrodynamique du courant gazeux) peut avoir une influence directe sur la qualité des films élaborés, à travers des processus de texturation différents.

De même, les travaux antérieurs concernant l'élaboration de films à base de latex synthétiques ont mis en évidence le fait que le séchage comportait trois étapes, dont la première constitue la période de séchage à vitesse constante. Or, nos travaux n'ont pas permis de mettre en évidence cette étape initiale, pourtant classique dans la majorité des opérations de séchage. Une des raisons réside peut être dans le fait que la teneur en solide est initialement élevée dans le cadre de notre étude ($TSC = 60\%$) et que l'on se trouve dans une situation où les particules sont quasiment agglomérées. A partir de cette valeur initiale de teneur en solide élevée, nous avons pu corréler le flux d'évaporation à la fraction volumique en eau dans le film. En partant de suspensions de latex plus diluées, donc possédant une teneur en matières volatiles X plus élevée, il est donc intéressant de vérifier deux points : (i) si l'on distingue une période de séchage à vitesse constante en début de séchage et (ii) si le taux d'évaporation est toujours corrélé à la fraction volumique en eau lorsque la teneur en eau est beaucoup plus importante.

Dans la première partie, nous avons étudié l'influence de la formulation sur les cinétiques de séchage, à partir des différentes fractions contenues dans le latex naturel. N'ayant pas mis en évidence de différences significatives, il nous a également semblé intéressant de comparer le comportement du latex naturel avec celui des latex synthétiques. Deux latex ont ainsi été choisis : un copolymère de butadiène-acrylonitrile (BA, $T_g = -40^\circ\text{C}$) et un copolymère de butadiène-styrène (BS, $T_g = -16^\circ\text{C}$) pour la suite de l'étude. A l'instar de particules de latex naturel, les particules de ces latex possèdent une température de transition vitreuse très basse et sont donc fortement déformables. Les latex synthétiques sont néanmoins caractérisés par une phase non caoutchouc plus homogène et moins complexe que les latex naturels, composés d'eau et de tensioactifs permettant de stabiliser la suspension.

- Influence de la teneur en eau initiale et du caractère naturel ou synthétique du latex

La Figure III-21 représente l'évolution de la perte en eau (a) et de la teneur en eau (b) pour trois types de latex : le latex des champs (latex naturel), le BA et le BS, lorsqu'ils sont étalés sur une plaque de verre et soumis dans le séchoir à un courant d'air chargé d'une humidité de 70%.

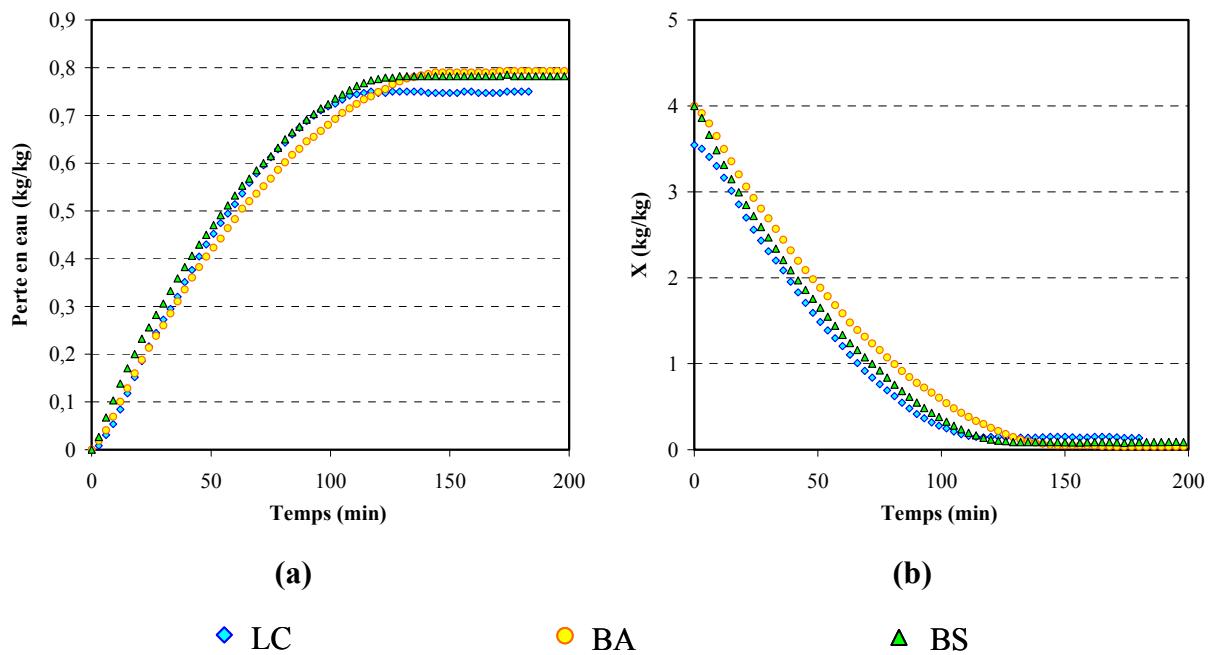


Figure III-21 : Evolution de la perte en eau (a) et de la teneur en eau (b) pour le latex des champs, le BA et le BS. HR = 70%, T = 40°C

Le latex des champs possède une teneur en eau initiale légèrement inférieure aux deux autres latex, ce qui explique que la perte en eau totale soit légèrement inférieure. Que l'on travaille avec un latex naturel ou des latex synthétiques, le comportement des films au cours du séchage est très similaire. Les trois courbes sont quasiment superposées, ce qui laisse supposer que les mécanismes de séchage sont les mêmes. Deux grandes étapes peuvent alors être distinguées : la première pendant laquelle la perte en eau augmente avec une vitesse de séchage qui semble diminuer au cours du temps et une seconde étape pendant laquelle un palier est atteint.

Pour confirmer cette tendance, il est nécessaire de tracer l'évolution du flux d'évaporation au cours du temps pour les trois latex (Figure III-22).

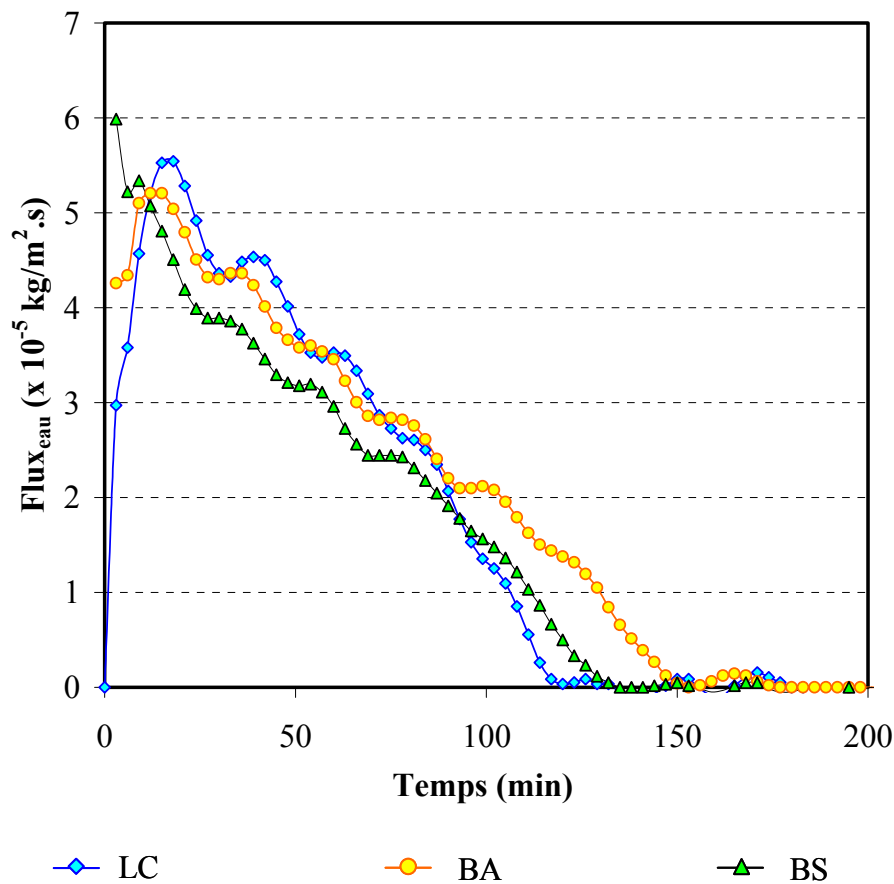


Figure III-22 : Evolution du flux d'évaporation au cours du temps pour le latex naturel, le BA et le BS – HR = 70%, T = 40°C

L'évolution du flux d'évaporation au cours du temps fait apparaître deux points importants : (i) la formulation possède très peu d'influence sur les cinétiques de séchage en terme de flux d'évaporation ; (ii) même en partant d'une teneur en eau très importante, nous ne mettons pas en évidence l'existence d'une période de séchage à vitesse constante.

Concernant le premier point, nous avons préalablement mis en évidence que les cinétiques étaient presque identiques pour les différentes fractions issues du latex naturel. Cette fois, les latex synthétiques diffèrent du latex naturel non seulement par la composition de la phase non-caoutchouc, mais aussi par leur granulométrie. En effet, si la granulométrie du latex naturel est très polydisperse, avec des particules dont la taille varie de 50 nm à 1000 nm, celle des latex synthétiques est monodisperse (170 nm pour le BA et 180 nm pour le BS). Il apparaît donc que la taille des particules n'influence pas les cinétiques de séchage. Les trois

qualités de latex possèdent par contre des température de transition vitreuse basses, égales à -70°C pour le latex naturel, -40°C pour le BA et -16°C pour le BS. De telles valeurs de T_g indiquent que les particules se déforment très rapidement pendant le séchage. Cette déformabilité des particules est susceptible de « gommer » toute influence de la taille des particules.

Par ailleurs, le flux initial d'évaporation est le même pour les trois types de latex, de l'ordre de $5,75 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$. Ramené au flux d'évaporation de l'eau pure dans les mêmes conditions, nous trouvons :
$$\frac{\text{flux initial d'évaporation}}{\text{flux eau pure}} = \frac{5,75 \cdot 10^{-5}}{7,43 \cdot 10^{-5}} = 0,77 .$$

Le flux initial est donc proche de 80% de celui de l'eau pure et peut donc être corrélé à la fraction volumique en eau initiale, qui peut être calculé à partir de la TSC initiale (eq. III-1).

Lorsque la TSC initiale est égale à 0,2 g/g, la fraction volumique en eau est égale à 76%. Cette valeur est très proche du rapport du flux d'évaporation initial sur le flux d'évaporation de l'eau pure. En assimilant la fraction surfacique de l'eau à l'interface à la fraction volumique, cela permet de relier le flux d'évaporation initial à la fraction volumique en eau dans la suspension, que l'on soit dans le cas de suspension concentrée (TSC = 60%) ou plus diluée (TSC = 20%).

Le second point montre l'absence de période de séchage à vitesse constante, même lorsque la suspension est initialement diluée. Cette observation va à l'encontre de plusieurs études précédentes concernant le séchage de latex synthétiques [Croll, 1987 ; Eckersley *et al.* 1994 ; Steward *et al.*, 1996] qui toutes ont mis en évidence une période de linéarité de la courbe de perte en eau en début de séchage.

Si l'on trace l'évolution du flux d'évaporation ramené à la fraction volumique en eau au cours du temps pour les trois types de latex (Figure III-23), il apparaît que les trois courbes sont quasiment confondues et qu'elles sont constantes au cours du temps jusqu'en fin de

séchage. En toute fin de séchage, les courbes sont un peu plus bruitées car il reste dans les films très peu d'eau et que les variations de températures sont plus sensibles sur les flux.

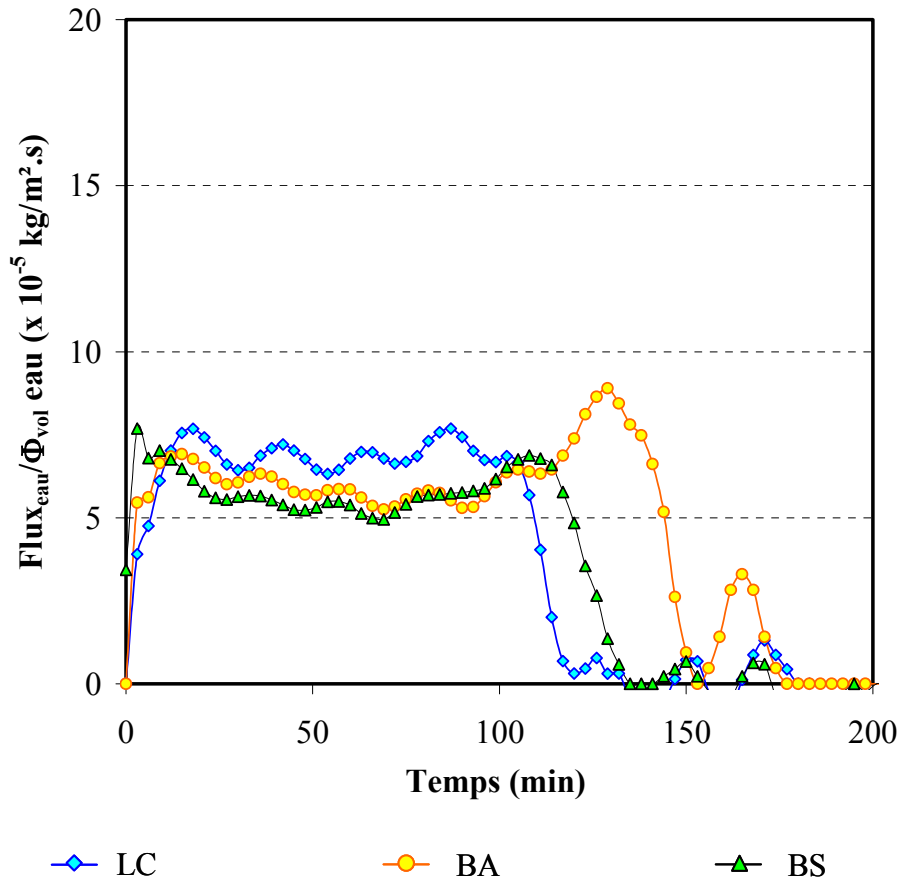


Figure III-23 : Evolution du flux d'évaporation ramené à la fraction volumique en eau au cours du temps pour les trois types de latex – HR = 70%, T = 40°C

Ramené à la fraction volumique en eau, le flux d'évaporation est constant, à l'instar des résultats que nous avons obtenus en partant d'une TSC de 60% avec du latex naturel. Par ailleurs, les latex synthétiques montrent un comportement identique au latex naturel, ce qui permet de penser que la granulométrie des suspensions ne possède pas d'influence sur les cinétiques de séchage.

Pour s'affranchir du temps, le flux d'évaporation peut être tracé en fonction de la teneur en eau dans le film (Figure III-24).

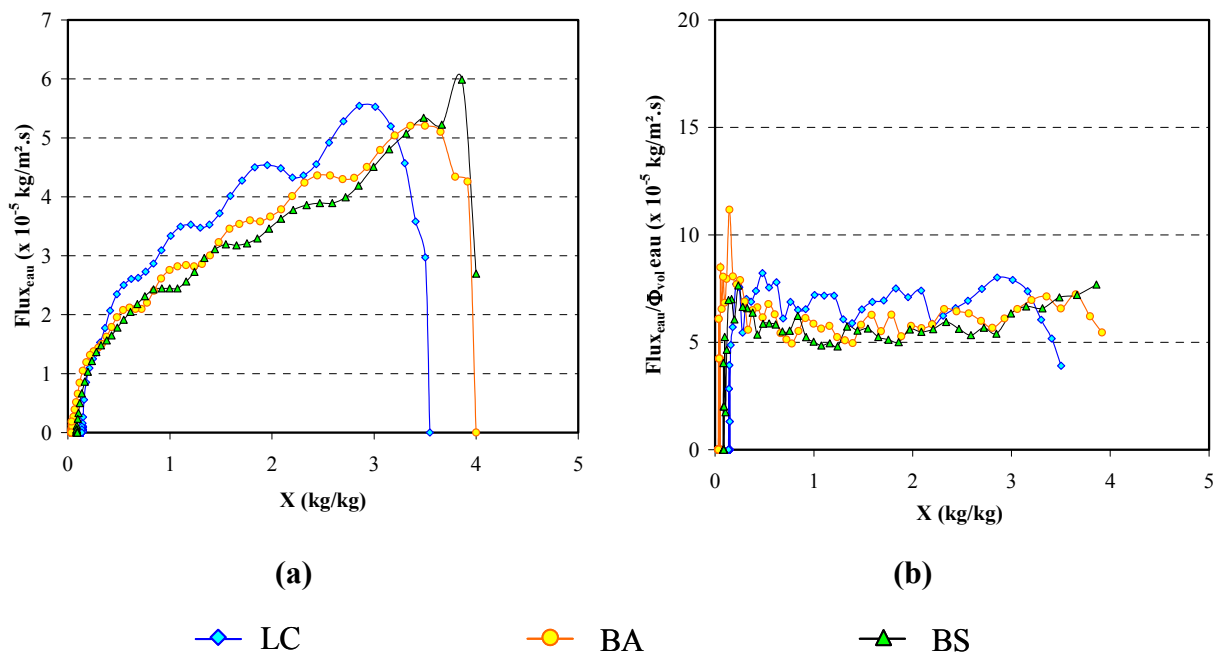


Figure III-24 : Evolution du flux d'eau et du flux d'eau ramené à la fraction volumique en eau en fonction de la teneur en eau – HR = 70%, T = 40°C

Comme dans le cas des latex centrifugés jusqu'à une TSC de l'ordre de 60%, la corrélation entre le flux d'évaporation et la fraction volumique en eau dans le film est valable jusqu'à une teneur en eau proche de 0,3 g/g. Au-delà de cette valeur le rapport augmente légèrement, mais de façon moins prononcée que précédemment.

3.3.2. Influence de l'humidité relative

Les mêmes expériences ont été réalisées pour une humidité relative égale à 50% et à 0%. Afin de vérifier que la formulation possède très peu d'influence sur les cinétiques de séchage, nous représentons en premier lieu sur les Figure III-25 et Figure III-26 les résultats relatifs aux trois latex, en terme de perte en eau, de teneur en eau et de flux. La TSC initiale des latex est égale à 20%.

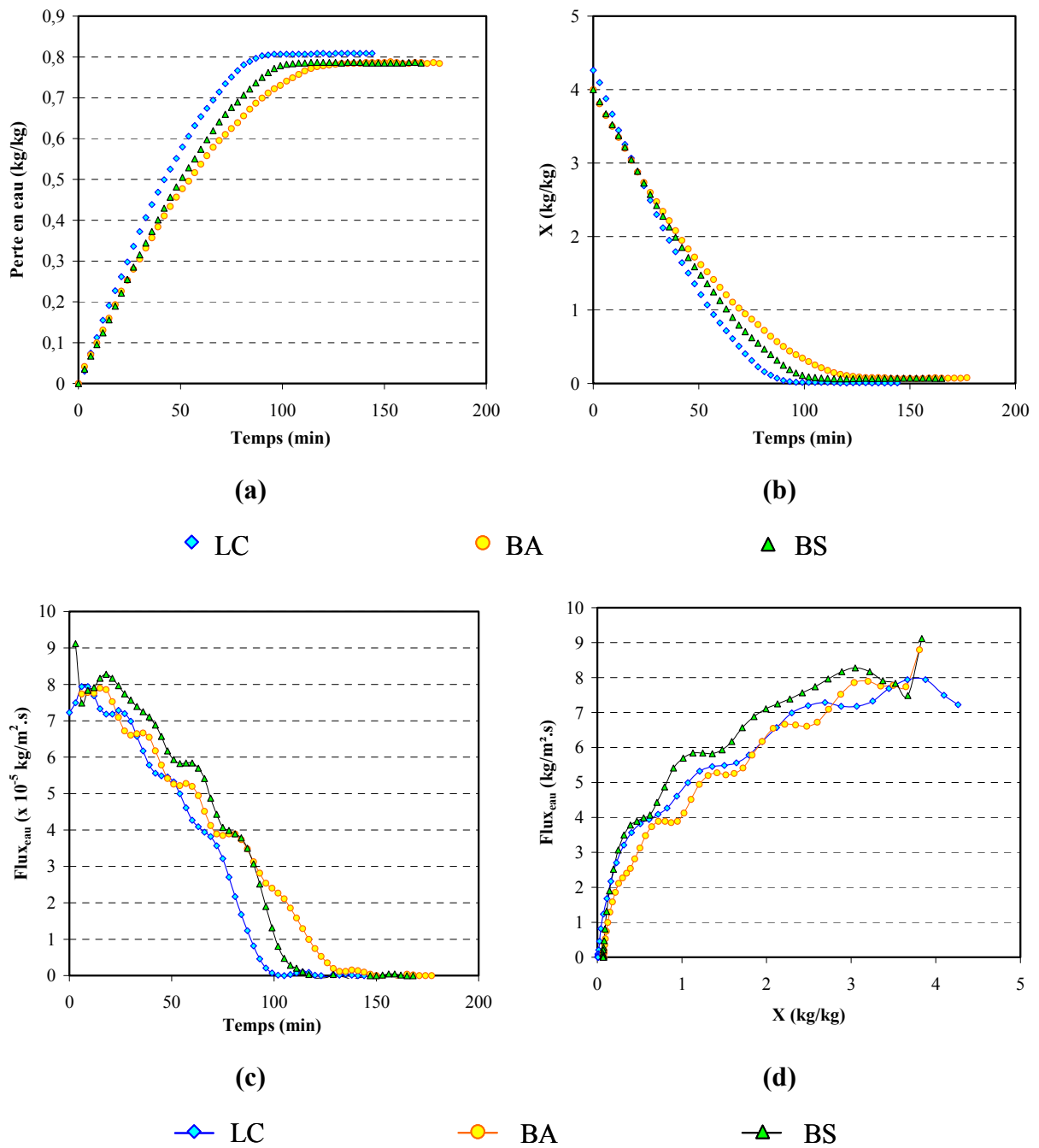


Figure III-25 : Comportement au séchage des trois types de latex (naturel, BA et BS) pour une humidité relative égale à 50%, $T = 40^{\circ}\text{C}$

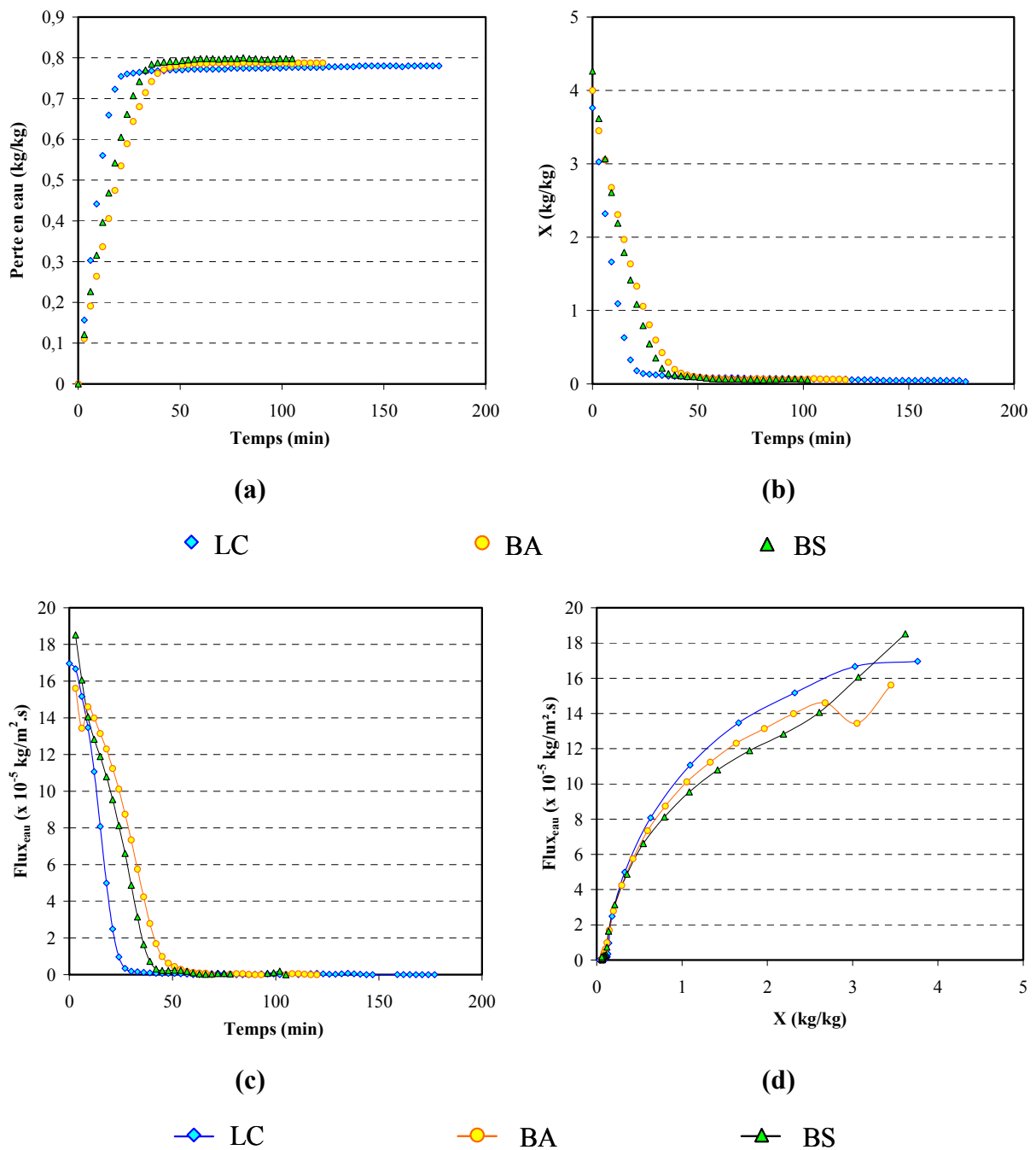


Figure III-26 : Comportement au séchage des trois types de latex (naturel, BA et BS) pour une humidité relative égale à 0%, T = 40°C

Que l'humidité relative soit égale à 70%, 50% ou à 0%, les courbes de séchage des trois latex sont très proches les unes des autres et l'on ne peut pas discerner de différences de comportement. Les flux sont du même ordre de grandeur et évoluent de façon identique en fonction du temps et de la teneur en eau contenue dans le film. Notons qu'à 0%, le film à base

de latex naturel a séché plus rapidement que les deux autres en raison du fait que son étalement sur la plaque a été légèrement différent entraînant un rapport surface/volume plus élevé que pour les autres films. Cependant, l'évolution du flux en fonction de la teneur en eau montre un comportement malgré tout identique aux deux autres latex. Les flux initiaux ramenés au flux d'évaporation de l'eau pure à 50% et à 0% sont égaux à :

La Figure III-27 confirme le fait que le flux d'évaporation décroît effectivement avec la fraction volumique en eau dans le film, jusqu'en fin de séchage. A 50%, une augmentation du rapport $\text{flux}/\Phi_{\text{vol}}$ est observée, comme pour les latex naturels vulcanisés ayant une TSC initiale égale à 60%. Cependant, ce phénomène n'a pas été observé dans tous les cas et les courbes relatives à une humidité de 0% en témoignent. Des expériences complémentaires et spécifiquement dédiées à l'étude de ce phénomène en fin de séchage devront être entreprises dans la suite de ce travail pour mieux appréhender les processus d'élaboration lorsque les particules se déforment. Ce phénomène n'est pas encore parfaitement compris et à ce jour, Belaroui *et al.* (2003) notent également que de nombreux autres aspects liés aux mécanismes du séchage des films de latex restent inconnus ou mal compris.

En forme de synthèse, les courbes relatives à chaque latex sont représentées pour les trois humidités relatives auxquelles ils ont été soumis (Figure III-28, Figure III-29 et Figure III-30).

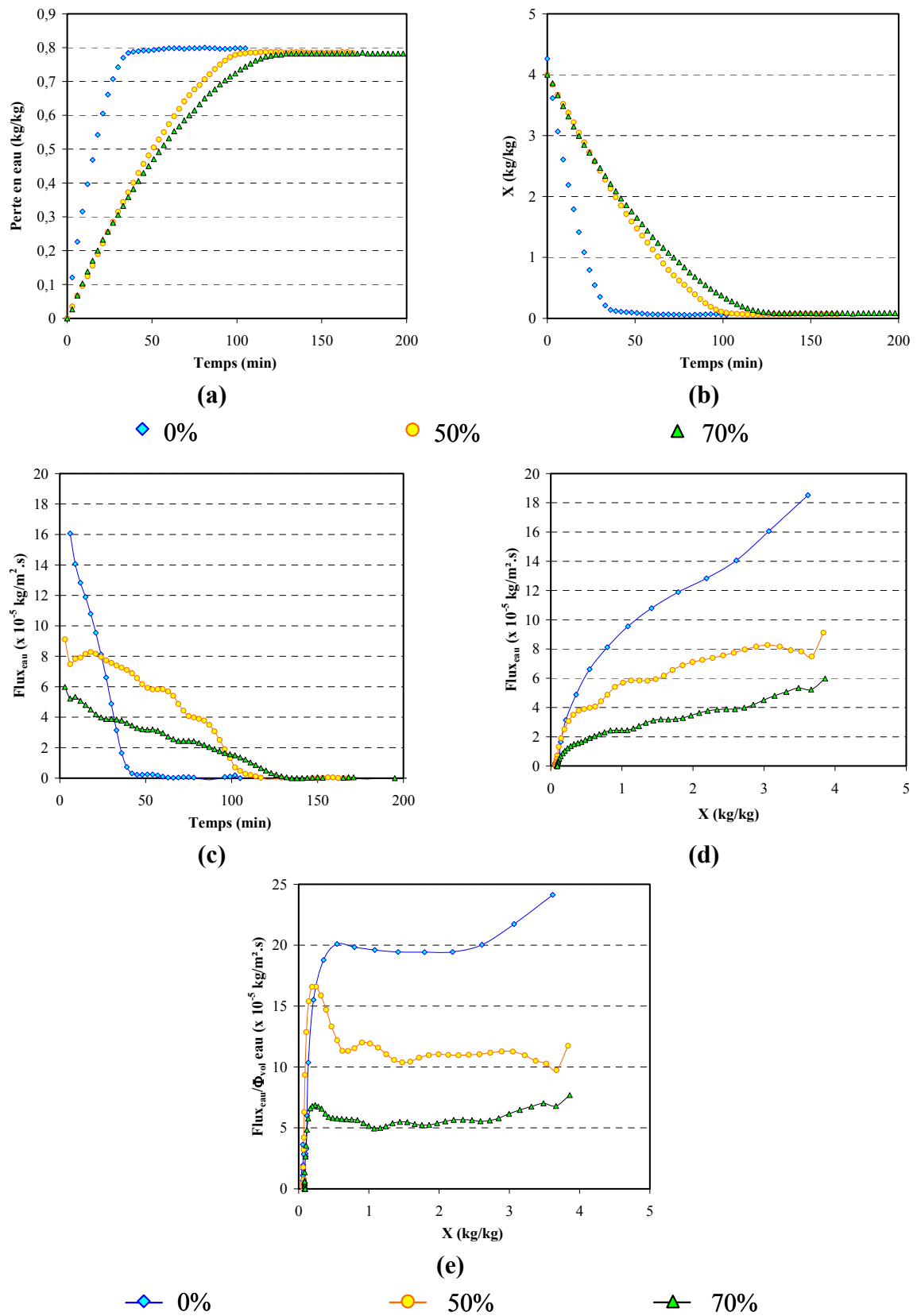


Figure III-28 : Influence de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage des films à base de latex BS ($T = 40^{\circ}\text{C}$)

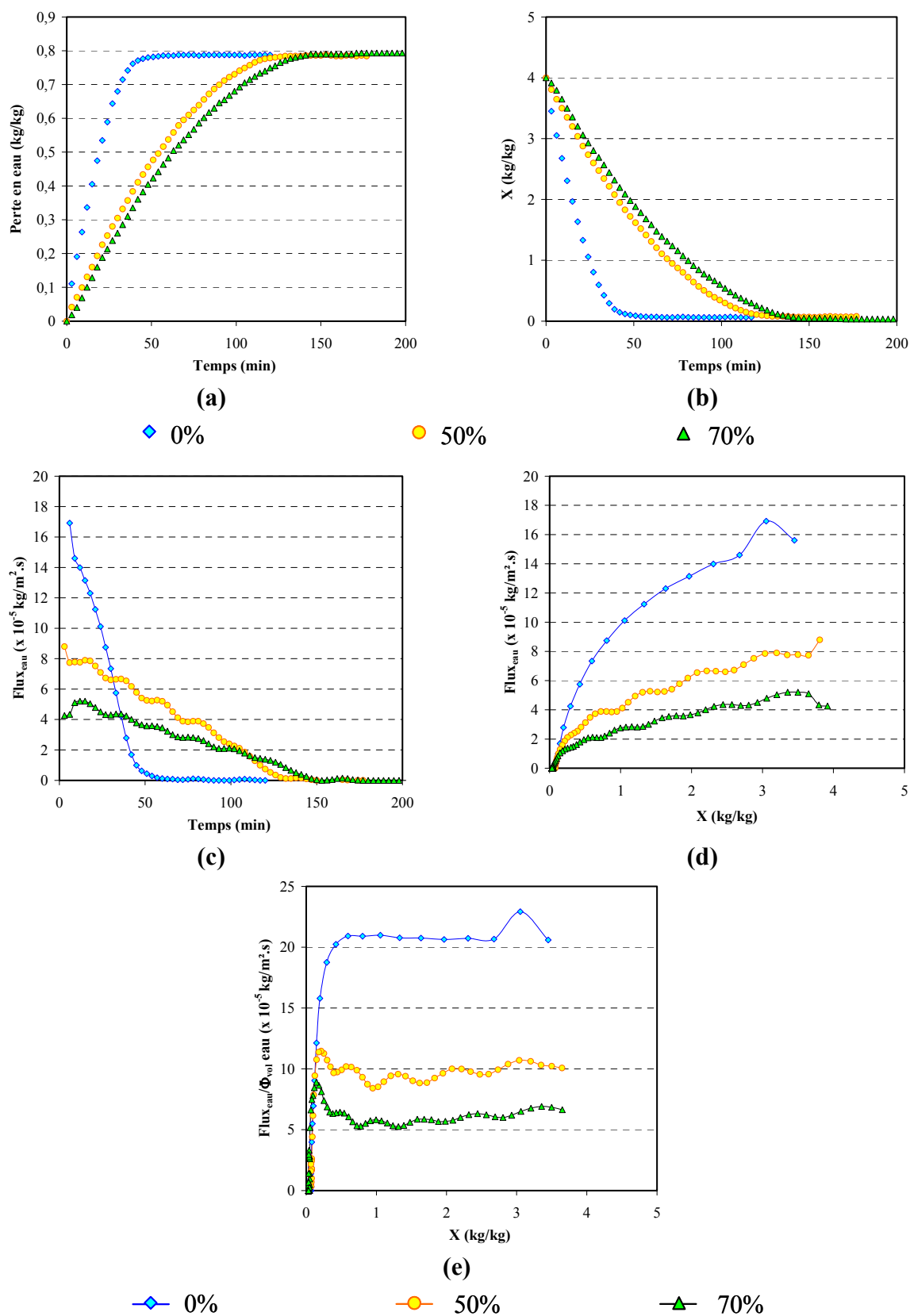


Figure III-29 : Influence de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage des films à base de latex BA ($T = 40^{\circ}\text{C}$)

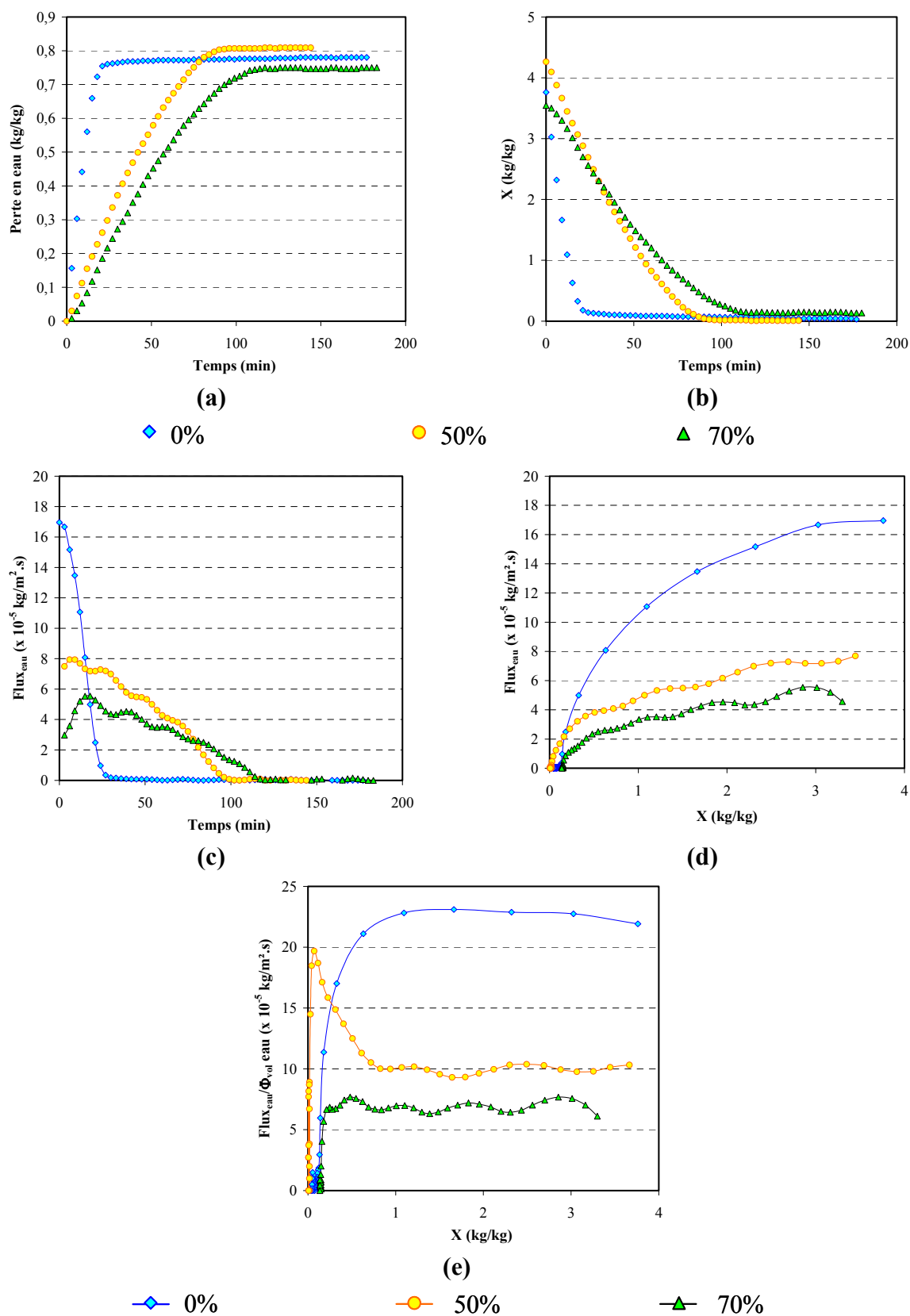


Figure III-30 : Influence de l'humidité relative sur les cinétiques de séchage des films à base de latex des champs (naturel) ($T = 40^\circ\text{C}$)

Ces courbes ont été préalablement commentées en mettant l'accent sur l'influence potentielle de la nature du latex. Présentées comme sur les Figure III-28, Figure III-29 et Figure III-30, elles mettent simplement en évidence le fait que les mécanismes d'élaboration dus au séchage ne semblent pas affecter par les conditions dans lesquelles ce séchage s'effectue, du moins dans le cadre de nos conditions opératoires. Même quand le séchage est plus violent (courant d'air sec), le flux d'évaporation reste corrélé à la fraction volumique en eau dans le film. La poursuite de l'étude devra montrer si l'effet du mode de séchage et des paramètres procédés possède une influence sur les propriétés des films élaborés. Outre les propriétés mécaniques et de perméabilité, il s'agit également de comprendre si les conditions du séchage peuvent influencer sur le temps de maturation des films. Une partie des protéines contenues dans la membrane des particules de latex remonte vers la surface des films petit à petit et peut être source d'allergie. Ces protéines sont naturellement dégradées dans le temps mais les mécanismes de migration depuis le film vers la surface sont encore très mal compris. Afin de réduire le caractère allergène des films, il est préférable que cette migration soit la plus rapide possible pour que l'élimination qui la suit le soit aussi. A ce titre, les paramètres opératoires du séchage peuvent potentiellement contrôler la texturation des films et favoriser ou défavoriser la migration des différents composés issus de la phase non-caoutchouc, ou de la membrane qui se délite, du film vers sa surface. Une analyse réalisée in-situ et en ligne est alors nécessaire pour suivre la composition du film au cours du séchage. Des travaux existent déjà concernant l'étude des films à base de latex synthétiques [Belaroui *et al.*, 2003].

Ces résultats expérimentaux mettent également en évidence le fait que le latex de skim, qui représente la fraction 2, possède un comportement similaire au latex des champs et à la crème de latex (fraction 1), à partir de laquelle les films sont élaborés industriellement. Les cinétiques de séchage sont presque identiques alors que la granulométrie des suspensions ainsi que leur composition sont différentes.

3.4. Modélisation des cinétiques de séchage

Afin de rendre compte des processus qui peuvent intervenir dans l'élaboration des films à base de latex naturel, nous avons proposé une simulation des cinétiques de séchage. Cette simulation représente une première approche et devra être améliorée pour permettre de représenter avec le plus de justesse possible les différents processus qui interviennent successivement ou simultanément pendant la formation du film dense.

L'opération de séchage mise en œuvre dans l'élaboration des films de latex naturel est un processus instationnaire qui fait intervenir un couplage entre plusieurs phénomènes de transferts. Le couplage le plus évident concerne les transferts de matière et d'énergie, car l'évaporation de l'eau est fortement endothermique. Au niveau de l'interface film/atmosphère, un bilan de chaleur est nécessaire et il fait intervenir trois termes : (i) un terme représentant le transfert de chaleur au sein du film par conduction, (ii) un terme convectif qui prend en compte le transfert entre le film et l'atmosphère et (iii) un terme puit qui traduit l'apport de chaleur nécessaire à l'évaporation. La température de la surface du film en contact avec l'environnement extérieur diminue donc à cause du départ d'eau par évaporation. La surface du film en contact avec la plaque de verre étant maintenue à température quasi constante, un transfert de chaleur va s'opérer dans le film, avec génération d'un flux de chaleur du fond du film vers l'interface film/atmosphère.

Par ailleurs, cette opération de séchage va conduire à texturer un film, lequel est transformé d'une suspension diluée en milieu aqueux vers une phase solide homogène. Tout au long du processus de séchage, le milieu dans lequel s'opèrent les transferts de matière et d'énergie évolue donc sous l'effet de sa texturation, entraînant de facto une évolution de son état (suspension diluée, suspension concentrée, matériau poreux, solide rigide) et de ses caractéristiques physiques (masse volumique, conductivité thermique, capacité calorifique, viscosité...).

Si le couplage entre les transferts de matière et d'énergie est évident, il est également important de prendre en compte l'effet de la texturation sur les propriétés de transfert. Ce couplage est le plus difficile à appréhender car les processus de texturation ne sont pas encore parfaitement connus. Il requiert une parfaite connaissance des propriétés rhéologiques, voire

mécaniques de la matrice évolutive. Sa prise en compte est aussi rendue particulièrement problématique par la difficulté de valider expérimentalement le modèle. Dans le cadre de cette étude, le couplage transfert de matière et d'énergie sera modélisé et un couplage simple sera envisagé avec la texturation du film, à travers l'évolution de la fraction volumique en eau dans le film.

Transfert de matière :

Les résultats expérimentaux ont montré que pendant la majeure partie du processus de séchage, le transfert d'eau de la phase liquide vers la phase gazeuse est contrôlé par le transfert en phase gazeuse. L'évolution du flux est directement corrélée à l'évolution de l'humidité relative dans l'atmosphère, qui évolue dans le réacteur en raison d'une fluctuation de température. La limitation au transfert se trouve donc en phase gazeuse.

Dans une première approche, la modélisation du séchage a donc concerné le transfert en phase gazeuse, en considérant qu'il n'existe pas de limitation au transfert en phase liquide. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence que cette hypothèse est valide pendant une partie du processus, mais qu'elle devient caduque dès lors que la teneur en composés volatils (X) descend sous une valeur limite. Au-delà de cette valeur, l'eau se trouve dans un milieu plus compact et son transfert vers la surface peut se trouver favorisé ou ralenti par la déformation des particules.

Par ailleurs, la suspension de latex contient non seulement de l'eau mais également d'autres composés volatils, tels que l'ammoniac. Par un dosage (cf. Chapitre II), nous avons montré que la teneur en ammoniac dans la suspension pouvait être considérée négligeable devant la teneur en eau. Même si l'ammoniac s'évapore rapidement en début de procédé, sa contribution ne sera donc pas prise en compte dans le modèle, et seul le départ d'eau sera modélisé.

Le flux d'eau qui transfère de la surface du film vers l'atmosphère du réacteur est donné par la relation suivante :

$$\phi(kg/s) = k_p [p_i(T) - p_e(T)] A \quad \text{eq. III-2}$$

- k_p (s.m⁻¹) : coefficient de transfert local de matière
 p_i (Pa) : pression partielle de l'eau à l'interface entre le film et l'atmosphère du réacteur
 p_e (Pa) : pression partielle de l'eau dans le réacteur
 A (m²) : surface d'échange

Le coefficient de transfert de matière (k_p) est fonction à la fois de la nature des fluides en présence et des conditions opératoires (température, hydrodynamique dans le réacteur). Il peut être calculé à partir de corrélations (en prenant garde à respecter le domaine de validité), ou il peut être déterminé expérimentalement pour le système étudié. Son calcul et sa détermination expérimentale seront explicités plus loin.

La pression partielle en eau à l'interface est égale à la pression de vapeur saturante de l'eau, fonction de la température de l'interface T_i :

$$p_i = P_s(T_i) \quad \text{eq. III-3}$$

Pour calculer la valeur de la pression de vapeur saturante, la relation de Dupré peut être utilisée :

$$P_s(T) = \exp \left[46.784 - \frac{6435}{T + 273.15} - 3.868 \ln(T + 273.15) \right] \quad \text{eq. III-4}$$

- P_s (mm Hg) : pression de vapeur saturante
 T (°C) : température

La pression partielle de l'eau dans le réacteur est donnée par :

$$p_e = HR.P_s(T_e) \quad \text{eq. III-5}$$

Au vu des résultats expérimentaux, nous avons émis l'hypothèse que la décroissance du flux au cours du temps est due à une décroissance progressive de la surface d'échange du système. Par ailleurs, la surface du film reste constante, ce qui nous incite à relier la surface d'échange à l'évolution texturale du film au cours du séchage.

A ce niveau, un couplage entre le transfert de matière et la déformation du système est donc nécessaire. Une hypothèse simple, applicable dans le cas où la limitation au transfert se trouve en phase vapeur et en accord avec les résultats expérimentaux préalablement présentés, consiste à relier la surface d'échange du système à la fraction surfacique d'eau à la surface du film. Cette fraction surfacique peut être définie par :

$$\phi_{surf} = 1 - \frac{\text{surface occupée par les particules de latex}}{\text{surface du film}} \quad \text{eq. III-6}$$

Et la surface d'échange du système devient alors égale à :

$$A = A_{film} \cdot \phi_{surf} \quad \text{eq. III-7}$$

En première approximation, la fraction surfacique en eau peut être assimilée à la fraction volumique en eau $\phi_{surf} = \phi_{vol}$. Le flux d'eau transporté de la phase liquide vers la phase gazeuse peut donc s'exprimer par :

$$\phi(kg/s) = k_p \cdot [p_i(T_i) - p_e(T_e)] \cdot A_{film} \cdot \phi_{vol} \quad \text{eq. III-8}$$

Le transfert de matière est donc couplé au transfert de chaleur au niveau de la température de l'interface T_i , qui doit être déterminé à l'aide d'un bilan de chaleur dans le film.

Transfert de chaleur :

Considérons la géométrie suivante :

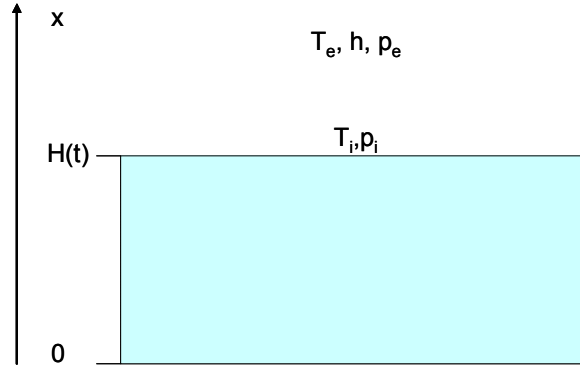


Figure III-31 : Représentation schématique du film pour la simulation numérique

Le séchoir de séchage est maintenu à température constante, égale à 40°C. La vitesse de l'air est également constante, ce qui conditionne la valeur du coefficient de transfert h .

Le couchage de la solution de latex sur la plaque de verre est réalisé dans une boîte à gant, où l'humidité est contrôlée (proche de zéro) et à la température de la pièce, qui est égale à 20°C. La plaque de verre est préchauffée à 40°C juste avant couchage de la solution de latex. Le film de latex va donc se réchauffer dans le séchoir, par contact avec la plaque de verre et par transfert convectif avec l'environnement du séchoir, qui se trouve à 40°C.

Dans le film de latex, le bilan de chaleur s'exprime par l'équation différentielle partielle suivante :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0 \quad \text{eq. III-9}$$

α (m²/s) : diffusivité thermique du milieu, fonction des diffusivités respectives du latex et de l'eau, pondérées par leur fraction volumique respective :

$$\alpha = \phi_{vol} \cdot \alpha_{eau} + (1 - \phi_{vol}) \cdot \alpha_{latex} \quad \text{eq. III-10}$$

ϕ_{vol} : fraction volumique de l'eau dans le milieu

La diffusivité de l'eau est donnée par les tables de l'eau, par interpolation polynomiale et la diffusivité du latex est égale à : $\alpha_{latex} = \frac{\lambda_{latex}}{\rho_{latex} \cdot C_{p, latex}}$. Les valeurs de la conductivité thermique et de la capacité calorifique sont données par Croll (1987). La masse volumique du latex est égale à 910 kg/m³.

Les conditions initiales et les conditions aux limites nécessaires à la résolution de l'équation différentielle partielle sont :

CI : à $t = 0$, $T = T_0$ dans l'ensemble du film et $T_0 = 20^\circ\text{C}$

CL : à $x = 0$, condition de Dirichlet (température) $\Rightarrow T(x = 0) = 40^\circ\text{C}$

à $x = H(t)$, condition de Neumann (flux) $\Rightarrow \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_e - T_i) - k_p(p_i - p_e)\phi_{vol} \cdot Lv$

h (J/m².s.K) : coefficient de transfert de chaleur

Lv (J/kg) : enthalpie de vaporisation de l'eau à 40°C

Evolution de l'épaisseur du film :

Il y a une perte d'eau au cours du séchage, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur du film dans le temps. L'évolution de l'épaisseur du film est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\text{flux eau}}{\rho} = -\frac{k_p(p_i - p_e)\phi_{vol}}{\phi_{vol} \cdot \rho_{eau} + (1 - \phi_{vol}) \cdot \rho_{latex}} \quad \text{eq. III-11}$$

La fraction volumique en eau est reliée à la hauteur du film par :

$$\phi_{vol} = 1 - \frac{V_{latex}}{A_{film} \cdot H} \quad \text{eq. III-12}$$

V_{latex} (m³) : volume total des particules de latex, constant au cours du séchage.

Nous obtenons donc une équation différentielle ordinaire, non linéaire :

$$\frac{\partial H}{\partial t} = - \frac{k_p \cdot [p_i(T_i) - p_e(T_e)] \left(1 - \frac{V_{latex}}{A_{film} \cdot H} \right)}{\left(1 - \frac{V_{latex}}{A_{film} \cdot H} \right) \cdot \rho_{eau} + \frac{V_{latex}}{A_{film} \cdot H} \cdot \rho_{latex}} \quad \text{eq. III-13}$$

Le calcul des coefficient de transfert est explicité en annexe.

L'ensemble du problème est ainsi défini. Il comporte des couplages entre les transferts de matière et d'énergie et prend également en compte l'évolution de la structure du film de latex.

Ce problème a été résolu à l'aide du code de calcul COMSOL MULTIPHYSICS 3.2, particulièrement adapté à la résolution des problèmes linéaires et non linéaires faisant intervenir des transferts couplés.

Résultats :

Les cinétiques de séchage ont été simulées pour l'ensemble des résultats expérimentaux, et nous présenterons ici les simulations relatives aux expériences réalisées sur les trois types de latex (latex des champs, BA et BS), pour les trois conditions d'humidité relative et pour des échantillons possédant une teneur en eau initiale de 80%.

Les Figure III-32 et Figure III-33 représentent l'évolution de la perte en eau et de la teneur en eau en fonction du temps pour les films à base de latex des champs.

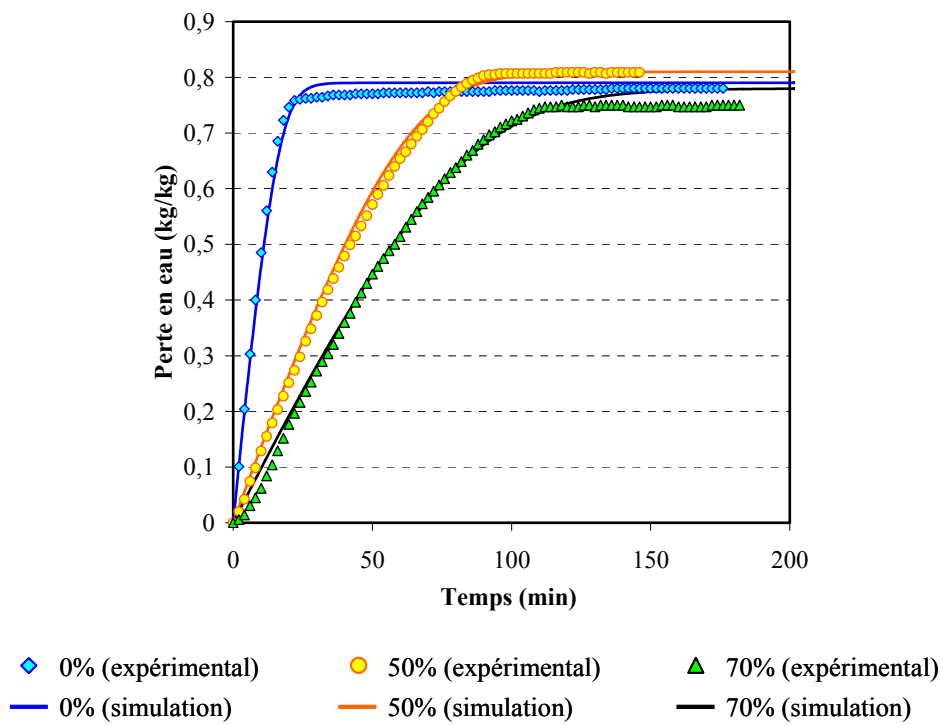


Figure III-32 : Evolution de la perte en eau au cours du temps – latex des champs – TSC
initiale = 0,2 g/g ($T = 40^{\circ}\text{C}$)

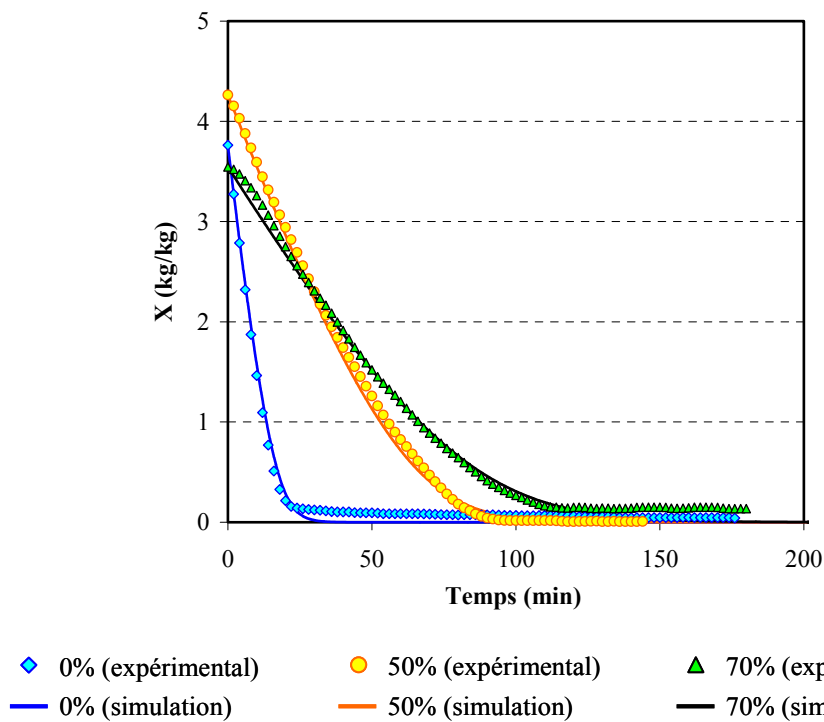


Figure III-33 : Evolution de la teneur en eau au cours du temps – latex des champs – TSC
initiale = 0,2 g/g ($T = 40^{\circ}\text{C}$)

De façon générale, le modèle prédit une perte en eau finale plus importante que ne le montrent les résultats expérimentaux, surtout pour une humidité relative égale à 70%. Il prévoit en effet que la totalité de l'eau quitte le film alors qu'expérimentalement, une teneur en eau résiduelle peut subsister. La TSC, qui représente la teneur en matière solide initiale, est déterminé par séchage du latex dans une étuve à 100°C pendant 2 heures.

L'évolution du flux d'évaporation en fonction du temps et en fonction de la teneur en eau est reportée sur les Figure III-34 et Figure III-35.

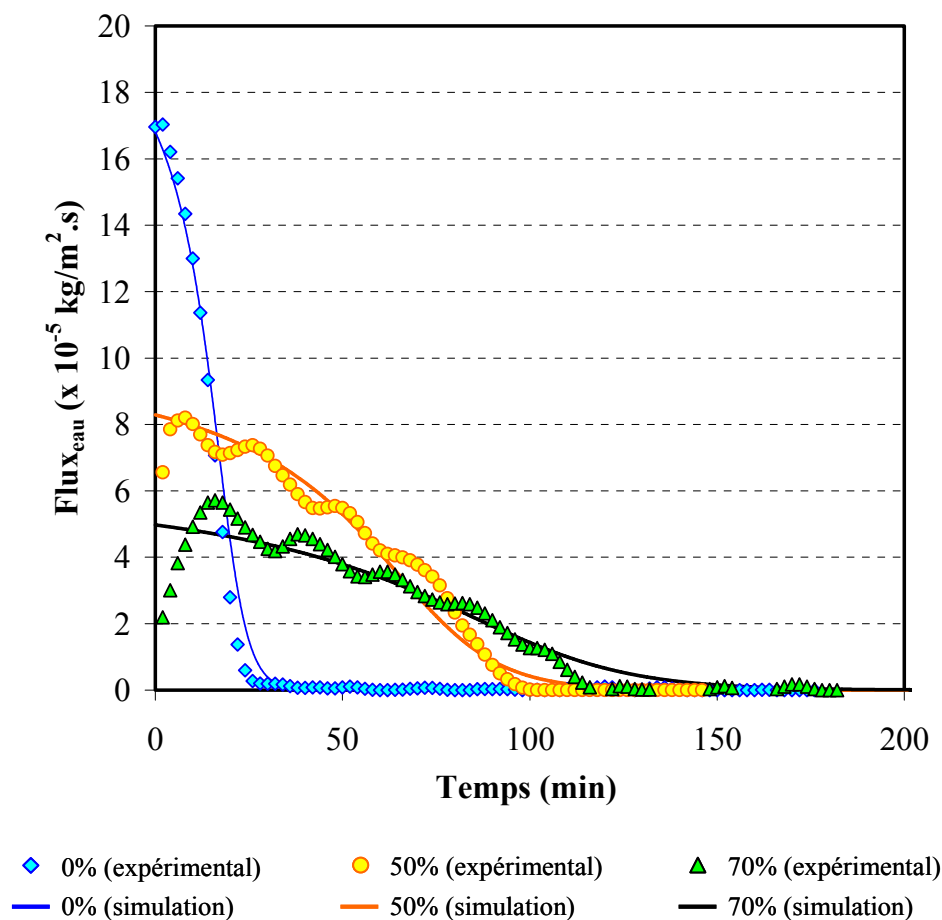


Figure III-34 : Evolution du flux d'évaporation au cours du temps – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g (T = 40°C)

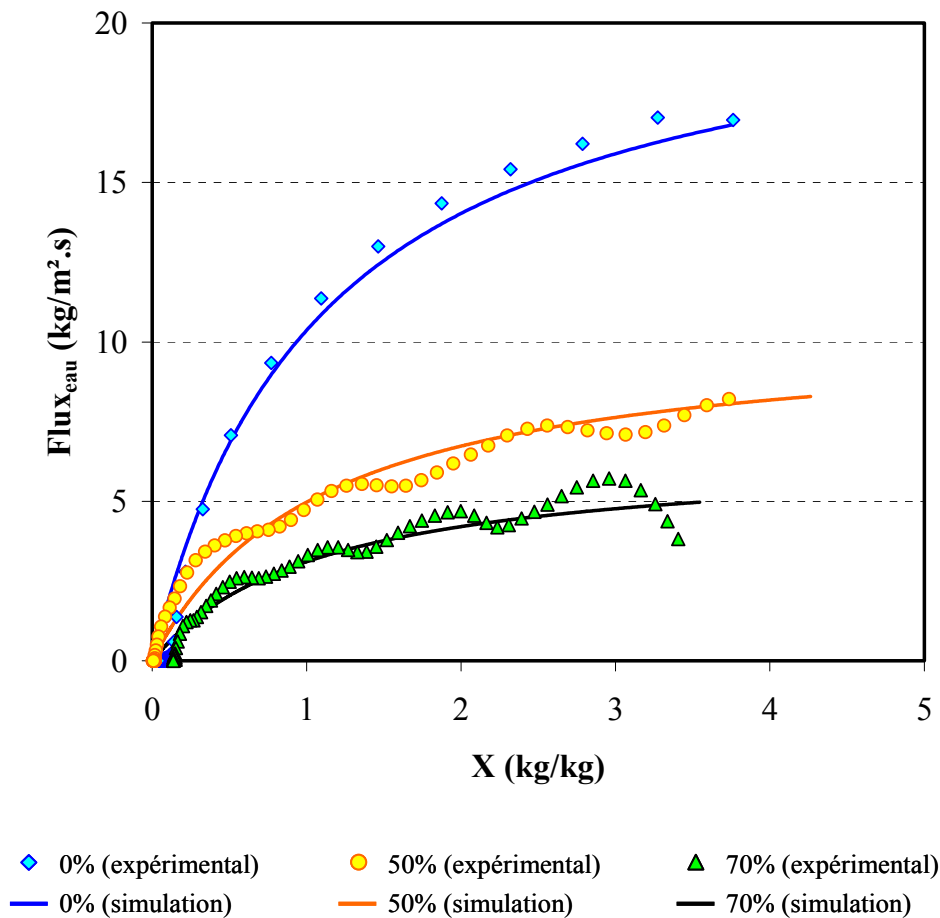


Figure III-35 : Evolution du flux d'évaporation en fonction de la teneur en eau – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g (T = 40°C)

En corrélant le flux d'évaporation à la fraction volumique en eau dans le modèle, les simulations des cinétiques de séchage donnent des résultats satisfaisants. En fin de séchage, le flux d'évaporation chute rapidement et les courbes simulées surestiment légèrement les valeurs expérimentales (Figure III-34). Cela est probablement dû au fait que les processus de séchage changent lorsque le film est presque exempt d'eau. Lorsqu'il reste peu d'eau dans le film et que les particules se déforment, un film dense peut être créé. Pour s'évaporer, l'eau doit alors traverser ce film, ce qui fait diminuer le flux global d'évaporation. Ce phénomène n'est pas encore pris en compte par le modèle, mais devra être intégré pour reproduire au mieux les cinétique de séchage en fin de procédé.

A cause d'une fluctuation de température inhérente au mode de chauffage du séchoir, le flux d'évaporation fluctue autour d'une valeur moyenne, qui elle-même décroît au cours du

temps. Nous avons tenté de rendre compte de cette fluctuation et de l'incorporer dans le modèle. Seules ont été re-simulées les cinétiques relatives aux fortes humidité (50% et 70%), car le séchage est très rapide lorsqu'il est réalisé sous air sec et ne subit pas les fluctuations.

L'amplitude de la fluctuation de température ainsi que sa période ont été déterminées expérimentalement par lecture directe sur le régulateur. Ces deux paramètres peuvent évoluer en fonction de l'équilibre thermique (la température est parfois difficile à stabiliser), mais les Figure III-36 et Figure III-37 montrent que les simulations numériques rendent correctement compte du phénomène expérimental.

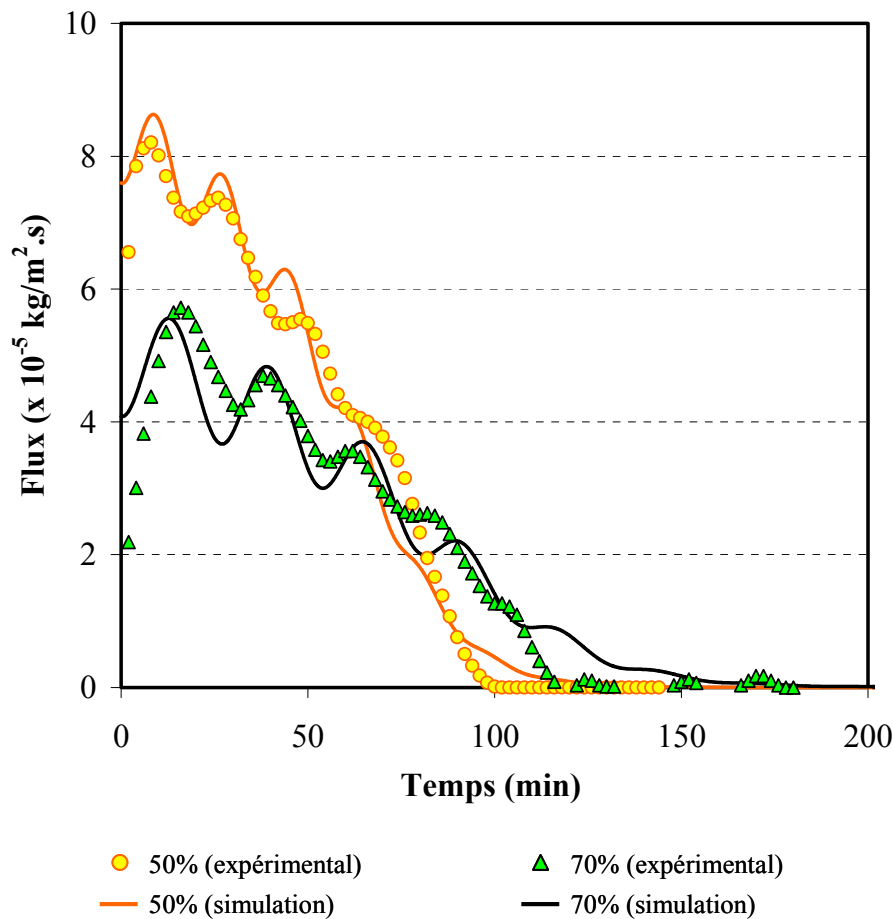


Figure III-36 : Cinétiques de séchage simulées avec une fluctuation de température dans le séchoir ($T = 40^{\circ}\text{C}$) – évolution du flux d'évaporation en fonction du temps – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g

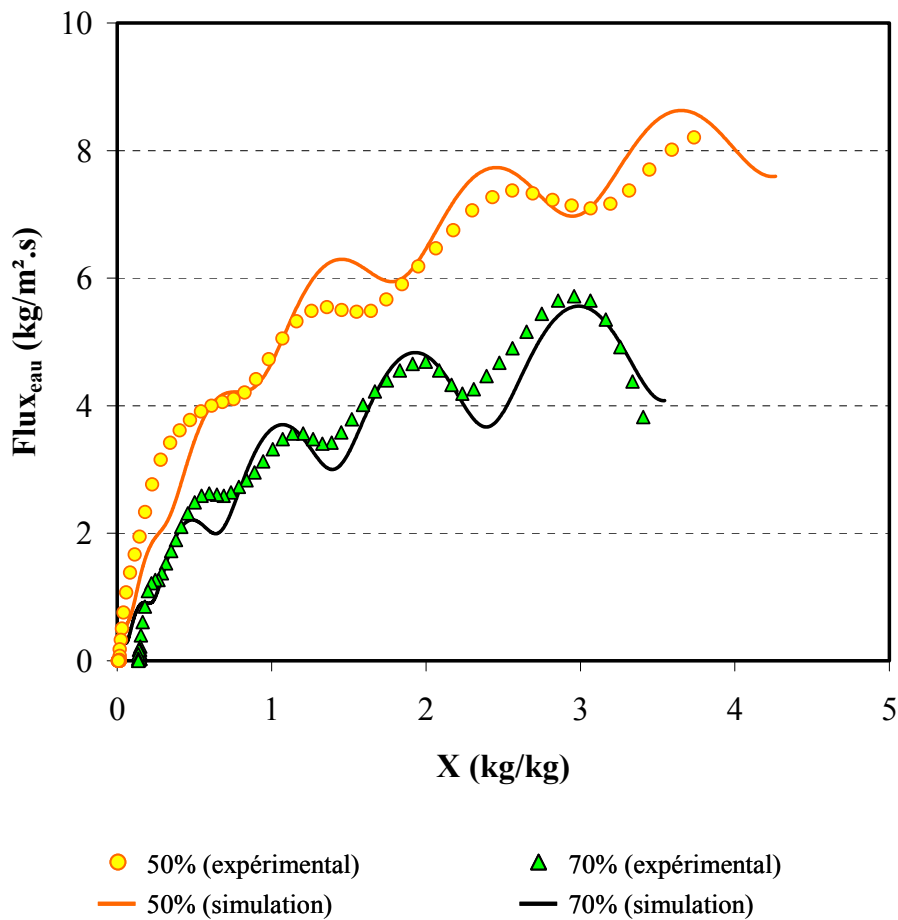


Figure III-37 : Cinétiques de séchage simulées avec une fluctuation de température dans le séchoir ($T = 40^{\circ}\text{C}$) – évolution du flux d'évaporation en fonction de la teneur en eau – latex des champs – TSC initiale = 0,2 g/g

Les simulations relatives aux deux autres types de latex, partant d'une TSC initiale égale à 20%, sont représentées pour les trois humidités relatives sur les et Figure III-38 et Figure III-39. La fluctuation de température n'a pas été incluse dans le modèle pour ces simulations car ces fluctuations ne sont pas toujours aussi régulières que celles présentées sur les Figure III-36 et Figure III-37. En outre, reproduire ces fluctuations est intéressant mais ne constitue pas le verrou scientifique majeur dans cette étude.

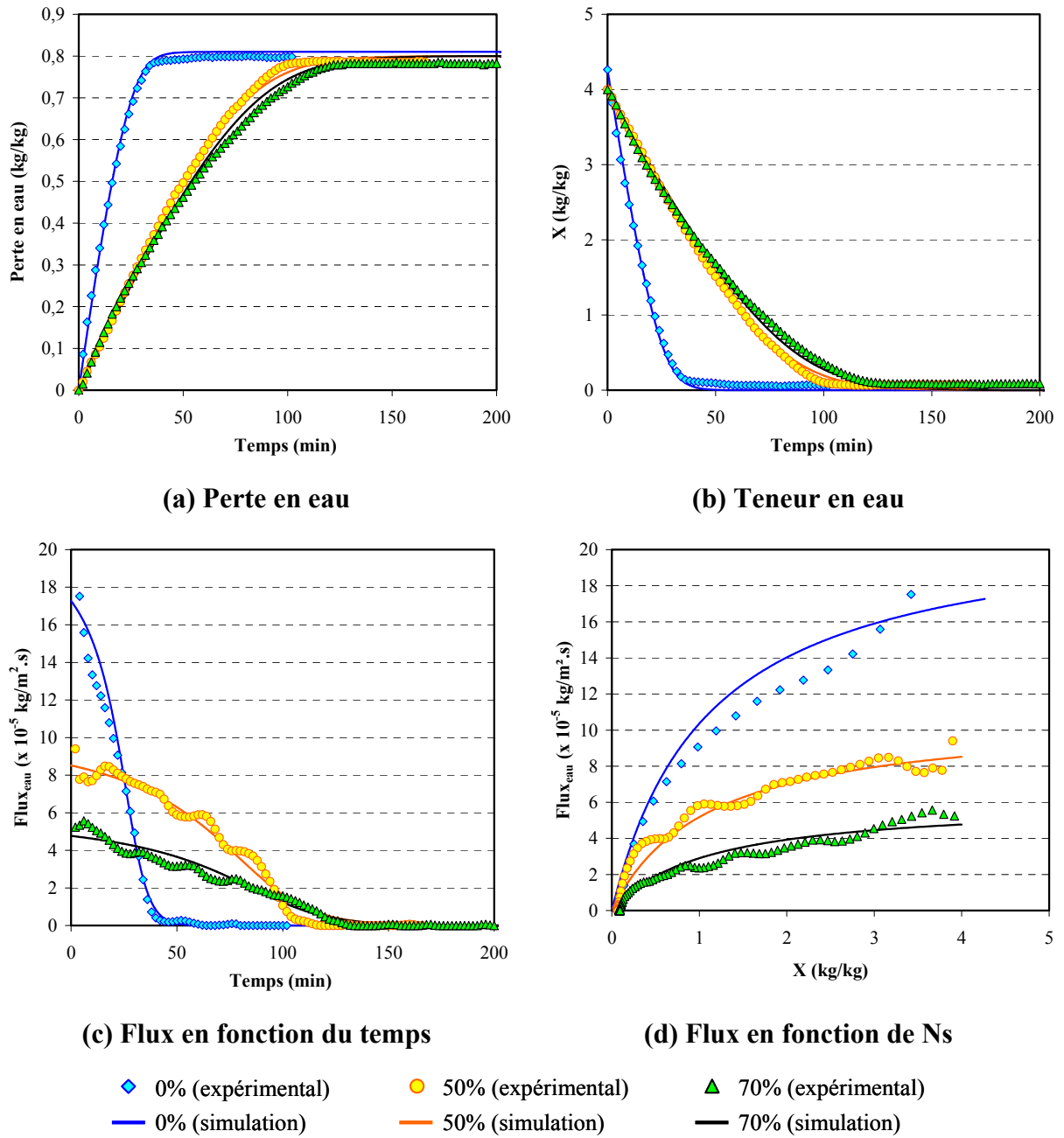


Figure III-38 : Cinétiques de séchage simulées avec une fluctuation de température dans le séchoir ($T = 40^{\circ}\text{C}$) – latex BS – TSC initiale = 0,2 g/g

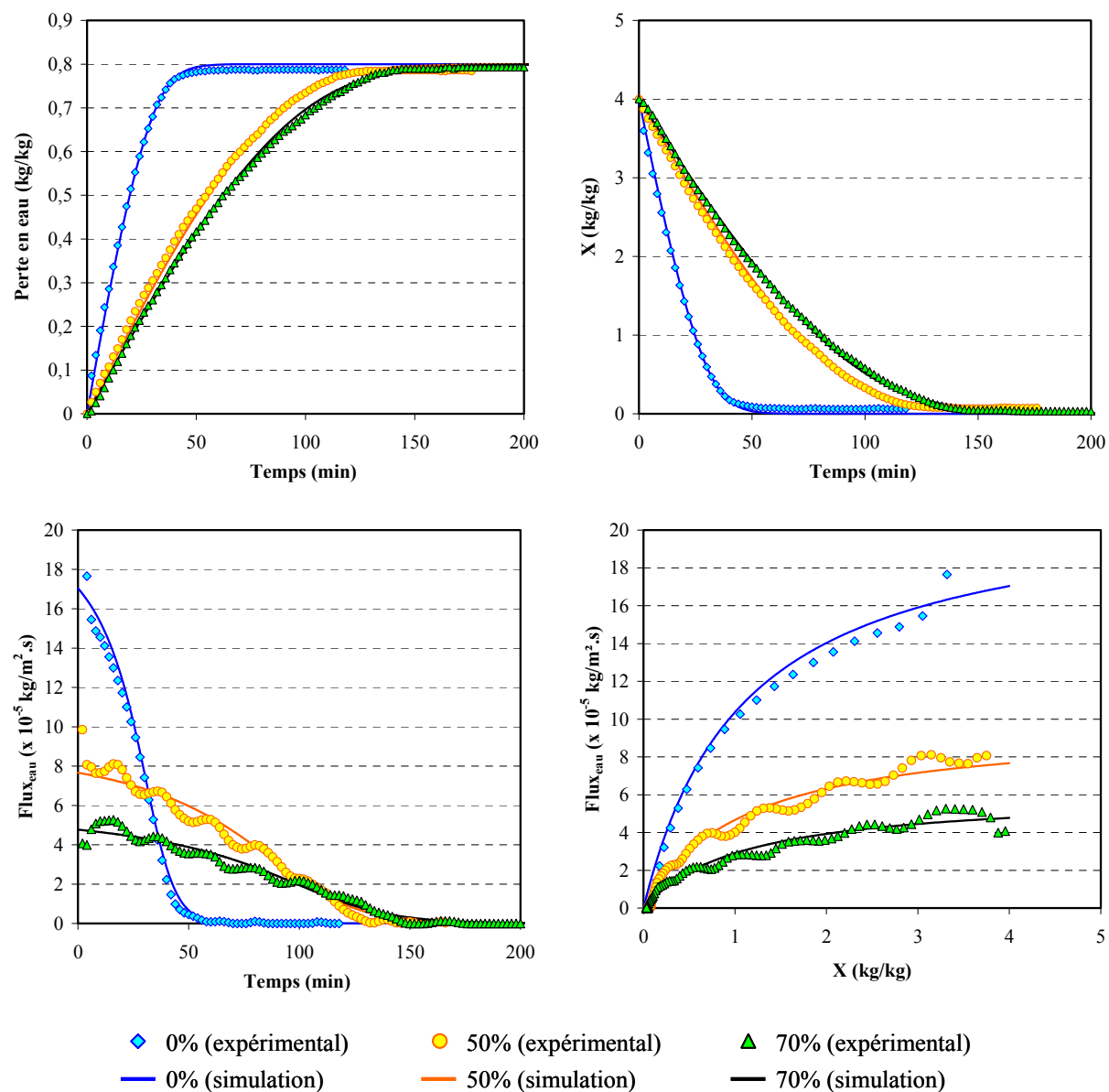


Figure III-39 : Cinétiques de séchage simulées avec une fluctuation de température dans le séchoir ($T = 40^{\circ}\text{C}$) – latex BA – TSC initiale = 0,2 g/g

Conclusions :

La simulation des cinétiques de séchage, par le biais d'une modélisation des phénomènes de transfert, a pour objectif premier d'aider à la compréhension des mécanismes d'élaboration des films. Si les simulations rendent compte avec pertinence des résultats expérimentaux, il est légitime de penser que la phénoménologie adoptée dans le modèle reproduit pertinemment le comportement des films au cours du séchage. Or la simulation des cinétiques de séchage basée sur notre modèle rend compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux, ceci avec un unique paramètre ajusté, le coefficient de transfert de matière k_p . Même si l'ensemble des phénomènes n'est pas pris en compte, ce modèle permet de montrer un point intéressant : il semble dans le cadre de notre étude que les films de latex se texturent de façon quasiment homogène dans l'épaisseur du film et ne créent pas de peau dense en surface en début de séchage, comme des auteurs ont pu le montrer dans le cas de certains latex synthétiques [Sheetz, 1965 ; Dobler *et al.*, 1992 ; Dobler et Holl, 1996]. Si tel était le cas, une limitation au transfert apparaîtrait rapidement au sein du film et le flux d'évaporation en serait d'autant ralenti. Au contraire, nous montrons que le flux d'évaporation est lié pendant la majeure partie du séchage à la quantité d'eau présente dans le film.

D'autre part, nous avons montré que cette modélisation rend compte du départ d'eau aussi bien pour des latex synthétiques que de latex naturels, ce qui confirme que la composition en non-caoutchoucs semble ne pas affecter sensiblement les cinétiques de séchage. Croll (1987) avait émis la même conclusion suite à ses propres expériences.

Ce modèle devra être amendé à la suite de cette étude pour mieux comprendre les mécanismes d'élaboration en fin de séchage, lorsque la déformation des particules commence à texturer le matériau. A ce niveau, le suivi gravimétrique, associé à une phénoménologie traduite en équations de transfert, doit permettre de façon indirecte de mieux appréhender les processus d'élaboration élémentaires au sein du film. La qualité finale du film et/ou son temps de maturation sont susceptibles d'en dépendre.

Chapitre IV.

Propriétés des films

Les films élaborés à partir de latex naturels ont été analysés d'abord du point de vue de leurs caractéristiques physiques à travers leur état de surface et de leurs propriétés fonctionnelles. L'état de surface des particules a été déterminé expérimentalement par la technique AFM. A l'instar de l'analyse granulométrique effectuée sur la suspension, l'analyse a d'abord été mise en œuvre sur des films à base de latex synthétiques. Les propriétés fonctionnelles testées sont au nombre de deux, l'élasticité et la perméabilité aux produits chimiques. Elles représentent les deux principales propriétés fonctionnelles qu'un film à base de latex naturel doit posséder (bonne élasticité et bonne imperméabilité).

1. CARACTERISATION DES FILMS PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE

1.1. Latex synthétiques de polystyrène

L'analyse topographique de films à base de latex synthétique a d'abord été réalisée en vue d'établir une comparaison avec le comportement des films à base de latex naturel. Des films de latex de polystyrène ont été réalisés à partir de suspensions aqueuses de billes de tailles calibrées à 63, 370 et 949 nm, par séchage à température ambiante. Ces films ont été observés en AFM également à température ambiante (Figure IV-1). Sachant que la température de transition vitreuse du polystyrène est égale à 100°C, ces particules sont peu susceptibles de se déformer et elles forment un film opaque et cassant. La Figure 3.42 montre un arrangement régulier des billes sans toutefois observer de coalescence, les particules de polystyrène conservant leur identité.

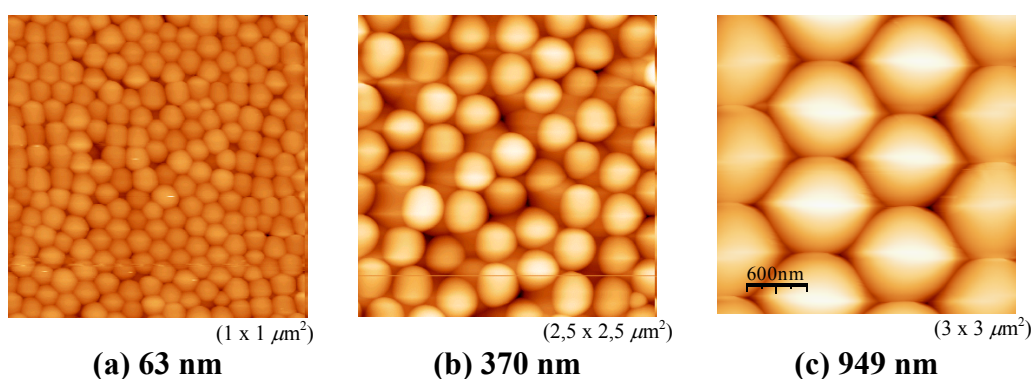


Figure IV-1 : Surface de latex polystyrène caractérisée par AFM

Comme nous l'avons décrit précédemment, le latex naturel ne correspond pas à une suspension de particules de taille monodisperse, puisque c'est un mélange de particules de tailles différentes. C'est la raison pour laquelle d'autres films ont été réalisés à partir de mélanges de billes calibrées (63+370 nm, 63+949 nm, 370+949 nm et 63+370+949 nm). Nous n'observons pas d'interaction entre les particules, les arrangements semblent liés aux dimensions des billes en présence (Figure IV-2). Pour le latex de polystyrène, l'absence de coalescence est liée au fait que la température reste inférieure à la température de transition vitreuse, T_g du polymère.

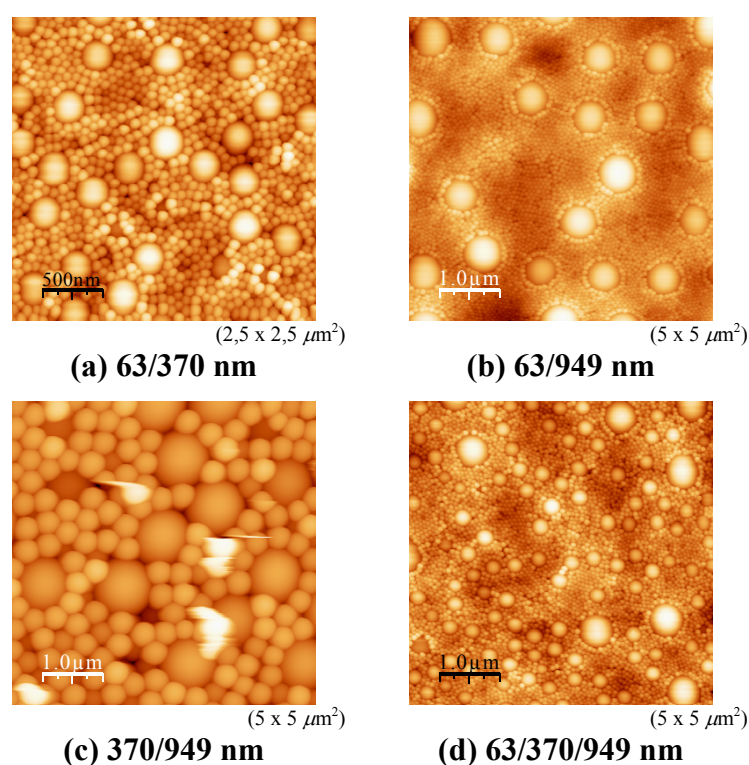


Figure IV-2 : Surface des mélanges de polystyrène caractérisée par AFM

L'effet de la température a précisément été étudié en observant des films à base de polystyrène sous AFM avec une variation de température « in-situ » entre 90°C et 140°C (Figure IV-3). Quand la température d'analyse est au-dessous de T_g , l'identité des particules se distingue toujours bien, et elles restent en contact. Dans cette condition, les chaînes de polymère ne sont pas interconnectées, donc la valeur au niveau de la rugosité à la surface (R_a) provient en majeure partie de l'espace inter particulaire. Quand le film est caractérisé par AFM à une température comparable à la température de transition vitreuse, les chaînes de

polymère se connectent préférentiellement dans le volume et commencent à se connecter à l'interface entre particules. Cependant, la forme originale des particules reste visible et la rugosité diminue très peu ; le changement s'effectue dans le volume, tandis que le film est caractérisé en surface. Quand la température de travail est supérieure à T_g , l'agitation thermique favorise la connexion d'un nombre de plus en plus important de chaînes. La connexion inter particulaire augmente. Il subsiste des chaînes pour lesquelles l'agitation thermique ne peut pas favoriser leur connexion. La surface conserve une structure de calottes sphériques, en outre la rugosité diminue significativement. Le paramètre rugosité est utilisé pour estimer l'état de déformation des particules de latex dans le film. Tracée en fonction de la température, la rugosité R_a montre une diminution progressive et atteint un minimum pour la température maximale étudiée. Toutefois la rugosité se stabilise lorsque la température devient légèrement supérieure à la température de transition vitreuse, mais elle garde une valeur non négligeable, de l'ordre de 5 nm à 140°C. Ceci est dû au fait que la modification de la texture du film a lieu d'abord dans le volume mais qu'en surface cette modification est plus lente. Or la technique AFM donne une information locale à la surface du film. Cependant, quand le film a été laissé 3 heures dans l'étuve à 140°C (Figure IV-4 (a)), les particules perdent leur identité et le film devient lisse. La surface du film perd alors sa structure sous l'effet de la température et devient homogène à partir du moment où la coalescence interparticulaire est complètement terminée (Figure IV-4 (b)).

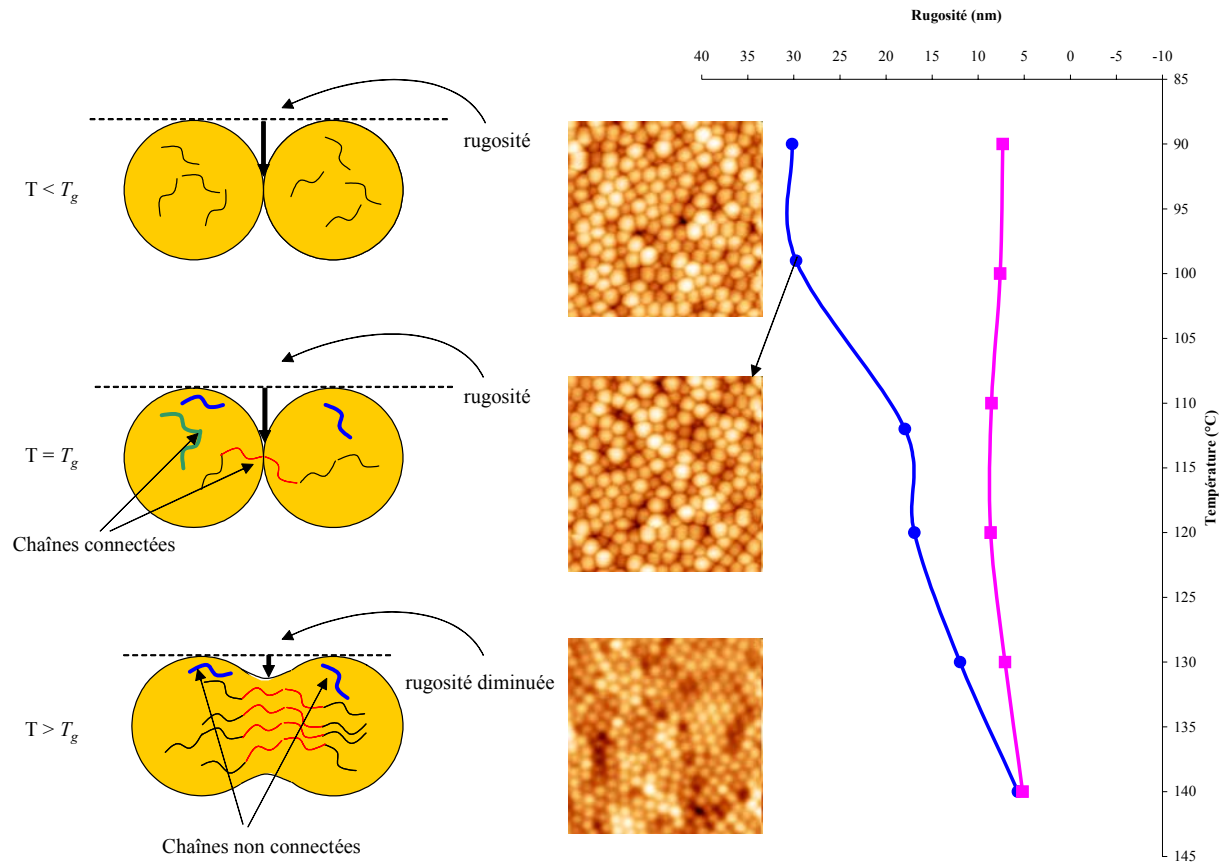


Figure IV-3 : Analyse schématique de l'évolution de la rugosité du film en fonction de la température

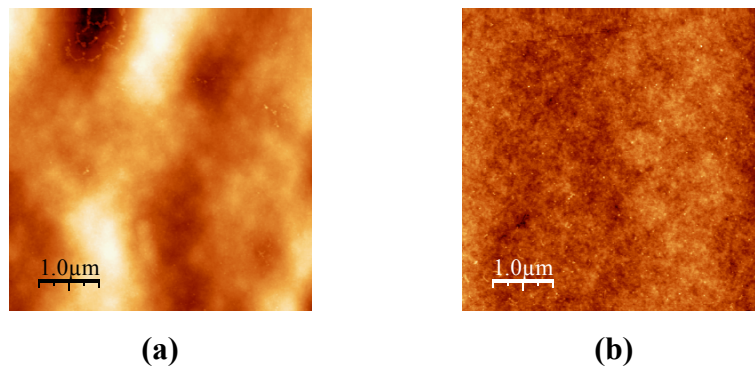


Figure IV-4 : Film de polystyrène laissé (a) 6 heures et (b) 72 heures à l'étuve 140°C

1.2. Latex naturel

Après cette étude préliminaire sur des films à base de latex synthétique de polystyrène calibrés, des films de latex naturel ont été caractérisés par AFM après avoir été élaborés par séchage en réacteur contrôlé. Par ailleurs, l'ensemble des films, vulcanisés et non vulcanisés, a subi une dernière étape de séchage effectuée en étuve. Pour les films vulcanisés, cette étape permet d'initier les réactions de vulcanisation. Pour les films non-vulcanisés, cette étape n'a de sens que pour pouvoir établir une comparaison entre des films ayant subis la même filière de transformation.

1.2.1. Films non-vulcanisés

Mis à part la distribution granulométrique beaucoup plus large, une différence évidente entre le latex synthétique et le latex des champs est que ce dernier contient également une faible fraction de matériaux non-caoutchoucs. Ces non-caoutchoucs (principalement carbohydrates, lipides et protéines) sont solubles dans la phase aqueuse (sérum) ou adsorbés sur la surface des particules de latex [Blackley, 1997]. De plus, ces deux types de latex se caractérisent par une T_g très différente : -70°C pour le poly(*cis*-1-4-isoprène) et 100°C pour le polystyrène. De ce fait, les films non-vulcanisés ont été élaborés et caractérisés à température ambiante et donc à une température nettement supérieure à la température de transition vitreuse du latex naturel. Par ailleurs, ces films ont été élaborés un mois avant leur caractérisation par AFM (Figure IV-5). La surface des films est représentée en topographie 2D et topographie 3D. Contrairement aux films de latex synthétiques (polystyrène), les particules de caoutchouc au niveau des films non-vulcanisés (Figure IV-5 (a) – (f)) perdent leur identité. Ce résultat a également été mis en évidence par Ho et Khew (2000), qui ont étudié des films de latex à forte teneur en ammoniac (HA en anglais pour « *High Ammoniac* »). Ils observent le fait que les particules des films non-vulcanisés perdent leur forme originale un jour seulement après le séchage et que la surface des films devient lisse au bout de 12 semaines, à partir du moment où la coalescence entre les particules de latex est entièrement réalisée.

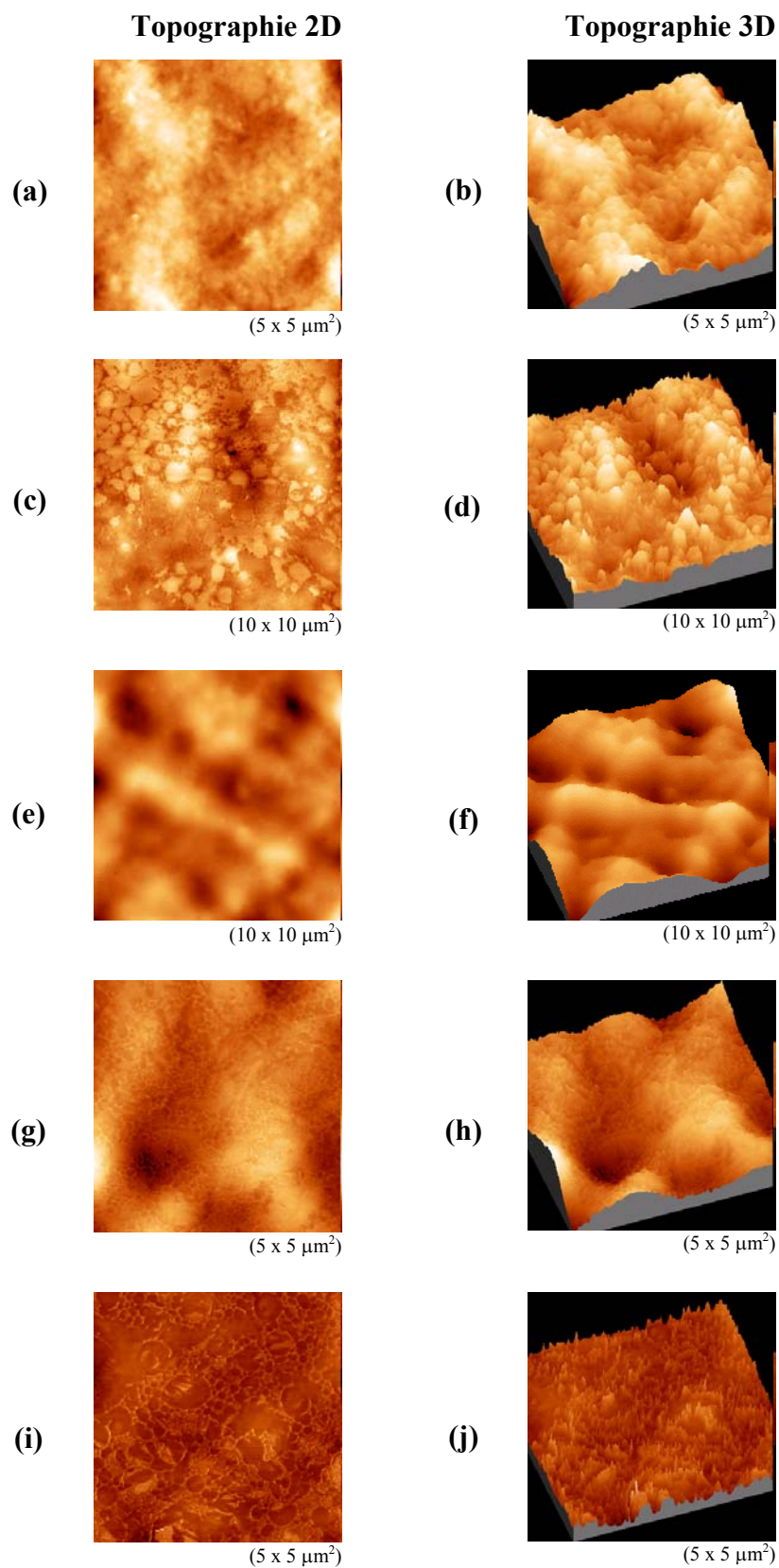


Figure IV-5 : Surface des films non-vulcanisés caractérisés par AFM : LCNL (a) et (b), F1_1C (c) et (d), F1_2C (e) et (f), F2_2C (g) et (h), F1F2_2C (i) et (j)

1.2.2. Film vulcanisés

Les films vulcanisés se distinguent des films non-vulcanisés par un taux de réticulation plus importante, car la réaction de vulcanisation provoque des pontages entre les chaînes de polymère. Cette réticulation accrue permet d'améliorer les propriétés fonctionnelles des films, en terme d'élasticité et de perméabilité (cf. Chapitre I). Les résultats caractérisés par AFM (Figure IV-6) montrent que les particules des films vulcanisés conservent encore leur identité, particulièrement dans les films LCNL, F1_1C et F1_2C. Les films vulcanisés ne sont pas encore lisses bien qu'ils aient été séchés pendant 2 heures dans le réacteur, puis ont été mis dans l'étuve à 120°C pendant 20 min et ont vieilli un mois à température ambiante avant leur caractérisation par AFM. Par comparaison avec les films non-vulcanisés, la surface des films vulcanisés est plus rugueuse. Le retard de la coalescence à la surface des films vulcanisés peut être expliqué par l'action des agents de vulcanisation. En effet, les pontages C-S_x-C (x = nombre d'atomes de soufre) entre les chaînes de polymère permettent de rigidifier la structure interne des particules. Les phénomènes d'interpénétration des chaînes de polymère sont ainsi ralentis et l'évolution texturale du film est plus lente.

Normalement, quand un film de latex vieillit dans un environnement où la température est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, l'aplatissement des particules de latex dans le film est progressif et se produit en raison de la diffusion inter particulaire des chaînes de polymère. Cependant, la technique d'AFM permet d'observer le changement de la morphologie à la surface, et mesure essentiellement l'aplatissement de la surface du film. Elle ne permet pas d'observer ce qui se passe à l'intérieur de la matière.

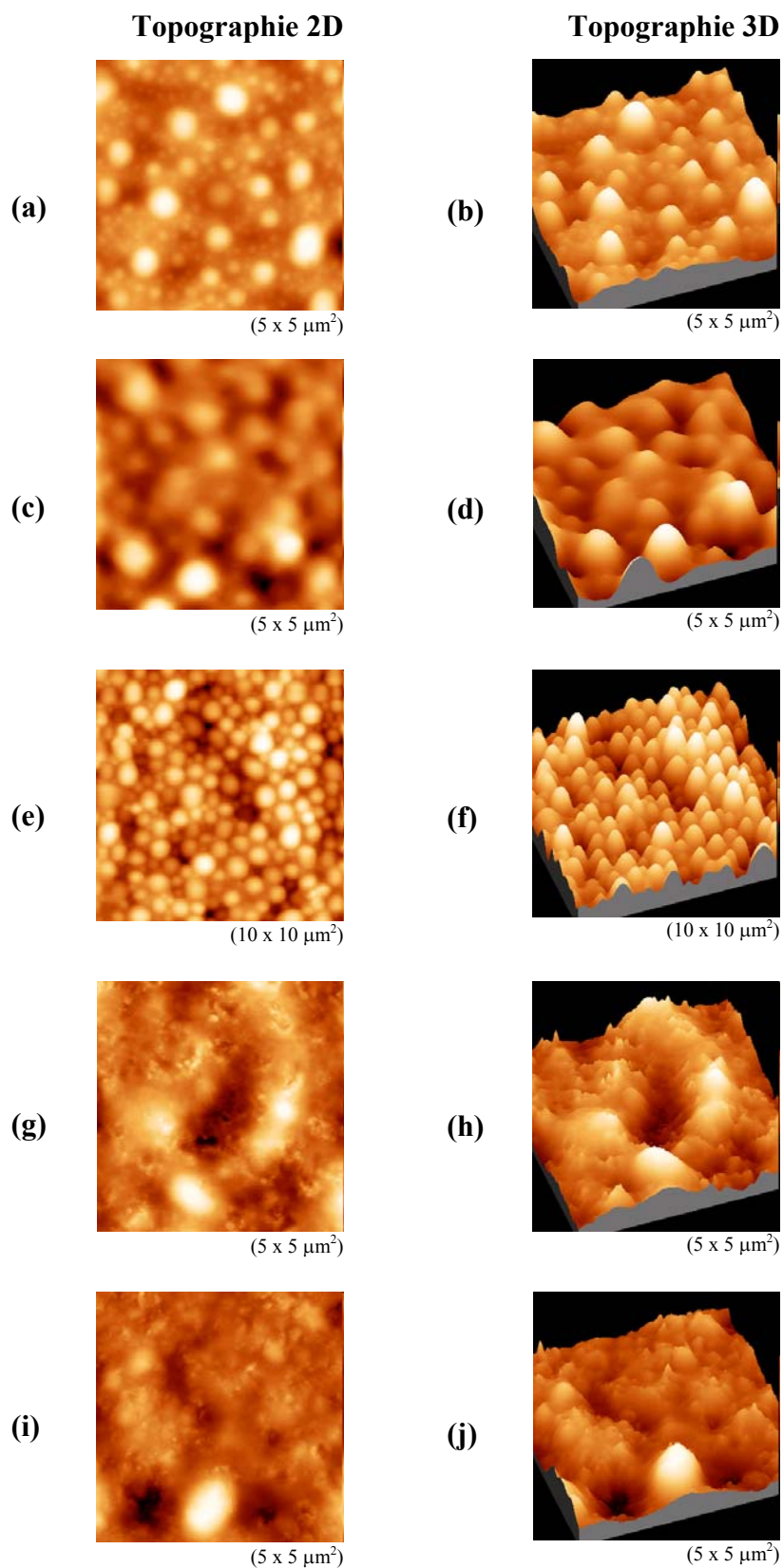


Figure IV-6 : Surface des films vulcanisés caractérisés par AFM : LCNL (a) et (b), F1_1C (c) et (d), F1_2C (e) et (f), F2_2C (g) et (h), F1F2_2C (i) et (j)

En comparant le comportement des films vulcanisés, il apparaît que les films à base de la fraction 1 (la crème de latex) et ceux à base de la fraction 2 (latex de skim) présentent des comportements différents au cours de la maturation. La fraction 1 contient principalement les grosses particules de caoutchouc (environ 800 nm de diamètre), une faible fraction de plus petites particules (environ 200 nm de diamètre) et très peu de non-caoutchoucs. Les films élaborés à partir de cette fraction possèdent une surface rugueuse et les particules de caoutchouc sont particulièrement visibles en AFM. Cet état de surface rappelle celui observé sur les films à base de latex synthétique. L'effet du lavage du latex par centrifugation est très visible sur les images (c) et (d) comparées aux images (e) et (f). Les premières correspondent à la fraction 1 centrifugée une fois et les images AFM mettent en évidence une surface pour laquelle il est possible de distinguer les particules, mais celles-ci semblent immergées dans un continuum formé par les non-caoutchoucs. Les images (e) et (f) au contraire correspondent à la fraction 1 centrifugée deux fois et font apparaître un état de surface différent, où les particules sont aisément distinguables et semblent être agrégées les unes aux autres sans la présence de non-caoutchoucs pour assurer un continuum. Ces images mettent donc clairement en évidence l'intérêt de centrifuger plusieurs fois les fractions de latex afin d'extraire le maximum de non-caoutchoucs. En effet, les non-caoutchoucs peuvent altérer la qualité des films car ils sont susceptibles d'avoir une influence sur les propriétés fonctionnelles des films, en particulier sur la perméabilité des films aux produits chimiques. A titre d'exemple, si le film sec renferme encore un taux de protéines élevé, sa perméabilité aux composés hydrophiles peut être accrue.

Par ailleurs, les films élaborés à partir du latex de skim (fraction qui contient les petites particules et une plus grande proportion de non-caoutchoucs que la fraction 1) présentent un état de surface très différent de l'état de surface des films à base de crème de latex. La surface des films apparaît cette fois beaucoup plus lisse avec des particules qui ont perdu leur identité en surface (Figure IV-6 (g) et (h)). Deux facteurs peuvent être à l'origine de cet état de surface différent : (i) la teneur en non-caoutchoucs ou/et (ii) la nature des particules de latex. L'influence de la teneur en non-caoutchouc était avérée par la comparaison des films à base de fraction 1 centrifugée une fois puis deux fois, mais elle apparaît moins évidente lorsque l'on compare les films à base de latex des champs et à base du mélange fraction 1 + fraction 2. Le latex des champs contient en effet encore beaucoup de sérum,

même si une partie a été extraite pour concentrer le latex jusqu'à une TSC de 60%. Il contient également l'ensemble des particules, avec environ 80% de grosses particules et 20% de petites. Le mélange de fraction 1 + fraction 2 est caractérisé par une absence de sérum et un rapport 50:50 en poids de grosses et de petites particules. Le film à base de latex des champs montre une surface rugueuse où les particules peuvent être distinguées malgré la présence importante de sérum. A contrario, le film à base du mélange fraction 1 + fraction 2 fait apparaître une surface rugueuse mais sans que l'on puisse distinguer les particules. Or ce dernier film ne contient plus de sérum ; son état de surface est ainsi dû à la nature des particules qui le composent plutôt qu'aux non-caoutchoucs. Si le rapport entre les grosses particules et les petites est égal à 50:50 en poids et si l'on considère que les grosses particules possèdent un diamètre de 800 nm et les petites un diamètre de 200 nm, le pourcentage en nombre des grosses particules est égal à 1,5% seulement. Il faut 4^3 petites particules pour atteindre le volume, donc le poids d'une grosse particule. En surface comme dans le volume, le nombre de grosses particules est donc infime par rapport au nombre de petites. Si les particules ne sont plus visibles sur les images relatives au mélange fraction 1 + fraction 2, cela est donc dû au fait que les petites particules, dénommées particules de skim, ne se comportent pas de la même façon que les particules de crème. Elles semblent posséder une membrane moins rigide, susceptible de se déliter plus rapidement après le séchage puisque ces particules ont perdu leur identité.

Ces résultats concordent avec ceux de Rippel *et. al* (2003), qui ont également comparé l'état de surface de films à base de fraction 1 et fraction 2, non vulcanisés. Ils ont également mis en évidence le fait que le retard de coalescence observé dans le cas de la fraction 1 était dû à la présence d'une membrane rigide, composée de phospholipides et de protéines, autour de la particule de caoutchouc. Dans le cas de la fraction 2, les particules possèderaient plutôt une membrane beaucoup plus fine, qui serait susceptible de se déliter plus facilement pendant la coalescence.

En conclusion, l'analyse de l'état de surface par AFM fournit des informations locales très intéressantes, quand à l'effet de la vulcanisation et la différence entre les particules de la fraction 1 et de la fraction 2. Pour que cette analyse soit pertinente, il convient de considérer que la surface des films est homogène car l'aire d'analyse est réduite (jusqu'à $100\ \mu\text{m}^2$ pour

nos analyses). Les phénomènes de réticulation initiés par les réactions de vulcanisation sont mis en évidence par le fait que les films non vulcanisés présentent une surface lisse où les particules ne sont plus identifiées, alors que les films vulcanisés sont rugueux et que l'on distingue encore les particules à la surface du film sec. La réticulation réduit le potentiel de déformation des particules en créant des pontages entre les chaînes de polymère. Il est également mis en évidence le fait que les particules contenues dans la fraction 2 (particules de skim) possèdent une membrane beaucoup plus fine que les particules issues de la fraction 1 (crème de latex), et que cette membrane se délite plus facilement.

2. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES FILMS

Les propriétés fonctionnelles des films élaborés à partir des différentes fractions ont été étudiées : propriétés mécaniques et perméabilité à l'acétone. La description des échantillons étudiés est rappelée dans le Tableau IV-1. Les gants de fabrication industrielle nous permettront de situer nos résultats.

Tableau IV-1 : Description des films

Dénomination	Description des échantillons
Gant	Gant en latex naturel commercialisé par la société Safeskin (Thaïlande)
LCNL	Film à base de latex des champs composé de deux populations, avec des petites particules (environ 200 nm) et des grandes particules (environ 800 nm), et du sérum composé de protéines, de phospholipides et des autres non caoutchoucs.
F1_1C	Film à base de fraction 1 composée des grandes particules (environ 800 nm), centrifugée une fois.
F1_2C	Film à base de fraction 1 composée des mêmes populations que F1_1C mais centrifugée 2 fois donc avec moins de non-caoutchoucs.
F2_2C	Film à base de fraction 2 composée des petites particules (environ 200 nm), centrifugée 2 fois.

Les échantillons LCNL sont les plus proches de la composition du latex naturel et possèdent l'ensemble de la distribution granulométrique des particules de poly(*cis*-1-4-isoprène), contrairement aux autres échantillons, pour lesquels une séparation selon la taille des particules a été réalisée par centrifugation. Notons que pour la fraction 1, les films à base de F1_2C sont normalement les plus purs en polymère puisque la double centrifugation a pour but d'éliminer le maximum de composés non-caoutchoucs.

Il est important de rappeler ici que seuls les films vulcanisés ont pu être utilisés pour la mesure des propriétés mécaniques et de la perméabilité car les films non-vulcanisés ne présentaient pas une tenue mécanique suffisante.

2.1. PROPRIETES MECANQUES

Les courbes d'extension (contrainte (σ) - élongation (λ)) de nos films sont toutes sigmoïdales (Figure IV-7, pour LCNL ou latex des champs non lavé). Les courbes de traction ont été exploitées en déterminant les critères qualité classiques (module rupture et déformation maximale à la rupture) et la densité de réticulation après traitement des données avec les modèles « affine » et de Mooney-Rivlin.

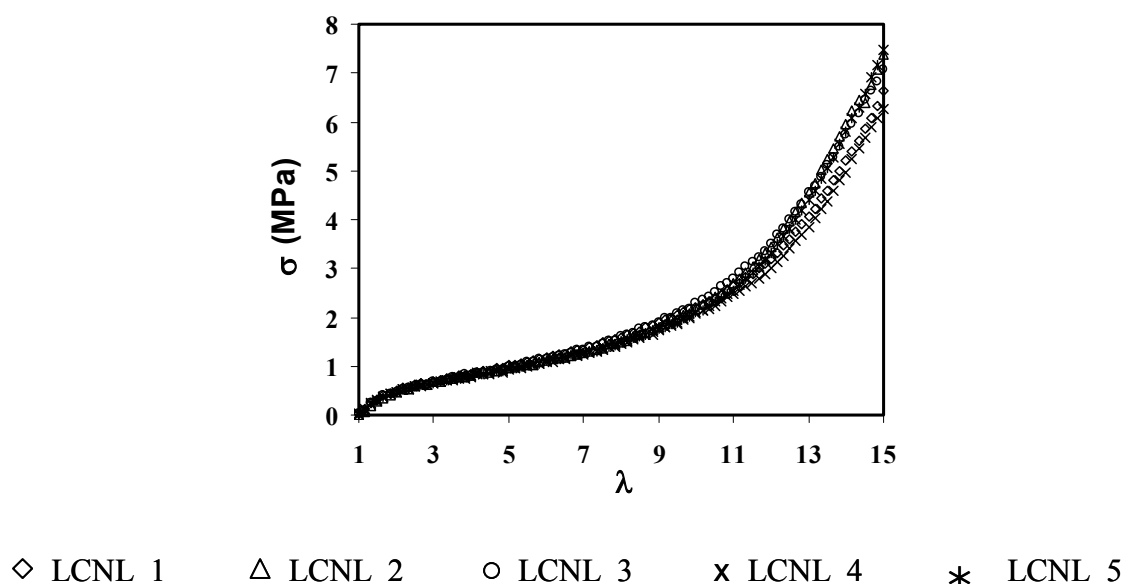


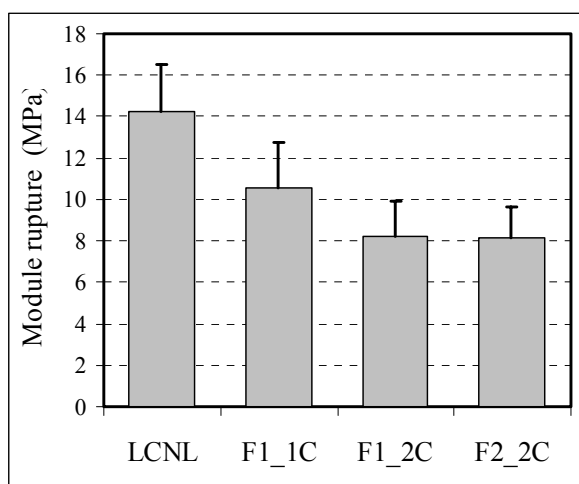
Figure IV-7 : Courbes de traction obtenues pour le latex des champs non lavé (LCNL)

2.1.1. Module rupture et déformation maximale à la rupture

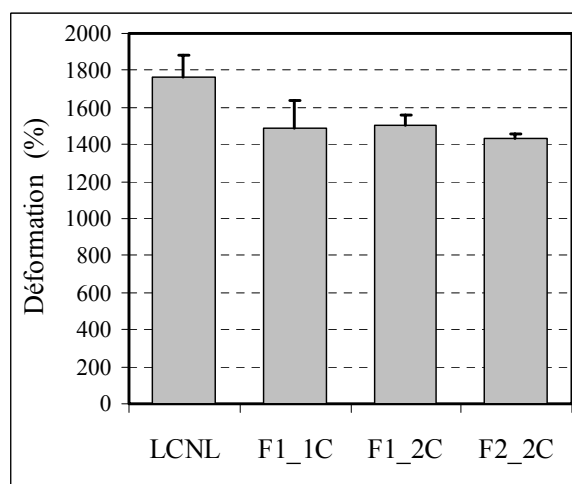
La purification progressive par centrifugation du latex des champs (LCNL → F1_1C → F1_2C) entraîne une diminution du module rupture (Tableau IV-2, Figure IV-8). Ceci est probablement lié à une élimination progressive des activateurs naturels de vulcanisation, notamment des composés azotés (acides aminés) [Othman et Hepburn, 1993]. La granulométrie n'a aucune influence sur les modules rupture et la déformation rupture (F1_2C versus F2_2C).

Tableau IV-2 : Modules et déformations à la rupture pour les films issus des fractions testées.

Echantillons	Module rupture (MPa)		Déformation (%)	
	Moyen	Ecart type	Moyen	Ecart type
LCNL	14,25	2,25	1763	120
F1_1C	10,58	2,16	1492	144
F1_2C	8,22	1,71	1504	57
F2_2C	8,12	1,50	1433	26



(a) Module à la rupture



(b) Déformation à la rupture

Figure IV-8 : Module et déformation à la rupture pour les films issus des différentes fractions testées

2.1.2. Modélisation des courbes de traction

Les courbes de traction ont été modélisées avec les modèles de Young, « affine » et de Mooney-Rivlin afin de détecter des différences de structure entre les films issus des différentes fractions. Le modèle affine permet de déterminer la concentration molaire des chaînes élastiques par unité de volume (ν). Le modèle de Mooney-Rivlin fournit deux paramètres : C_1 , lié à la densité de réticulation, et C_2 , associé avec le taux d'enchevêtrements. Contrairement aux deux autres modèles (Young et « affine »), pour Mooney-Rivlin nous avons choisi de travailler avec la contrainte réduite (eq. I-18), représentation graphique habituellement utilisée (Figure IV-9).

Young :
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Mooney – Rivlin :
$$\sigma_{\text{red}} = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}$$

Modèle affine :
$$\nu = \frac{\sigma}{RT(\lambda - \lambda^{-2})}$$

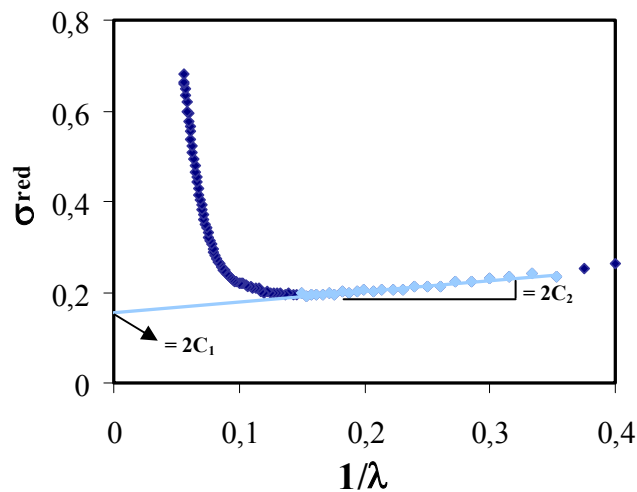


Figure IV-9 : Evolution de la contrainte réduite (σ_{red}) en fonction de $1/\lambda$ pour LCNL

Comme pour les modules ruptures, les paramètres issus des modèles utilisés diminuent avec la purification par centrifugation (Figure IV-10). Toutefois, cette baisse est beaucoup moins significative. Les films issus de la fraction 2 (F2_2C) ont un comportement atypique, alors qu'ils présentent un module de rupture identique à ceux issus de F1_2C, ils sont beaucoup plus élastiques en terme de paramètres moléculaires. Cette élasticité plus importante peut s'expliquer par une densité de réticulation et/ou un taux d'enchevêtrements supérieur dans les films issus de la fraction 2. La densité de réticulation (paramètres ν ou C_1) est supérieure pour les films issus de la fraction 2 (Figure IV-10 (b) et Figure IV-11 (a)). Cette différence est plus prononcée dans le cas de ν que de C_1 . La différence au niveau de C_2 entre F2_2C et les autres formulations est également très significative (Figure IV-11 (b)). Il semblerait donc que le taux d'enchevêtrements est plus important pour les films obtenus avec la fraction 2.

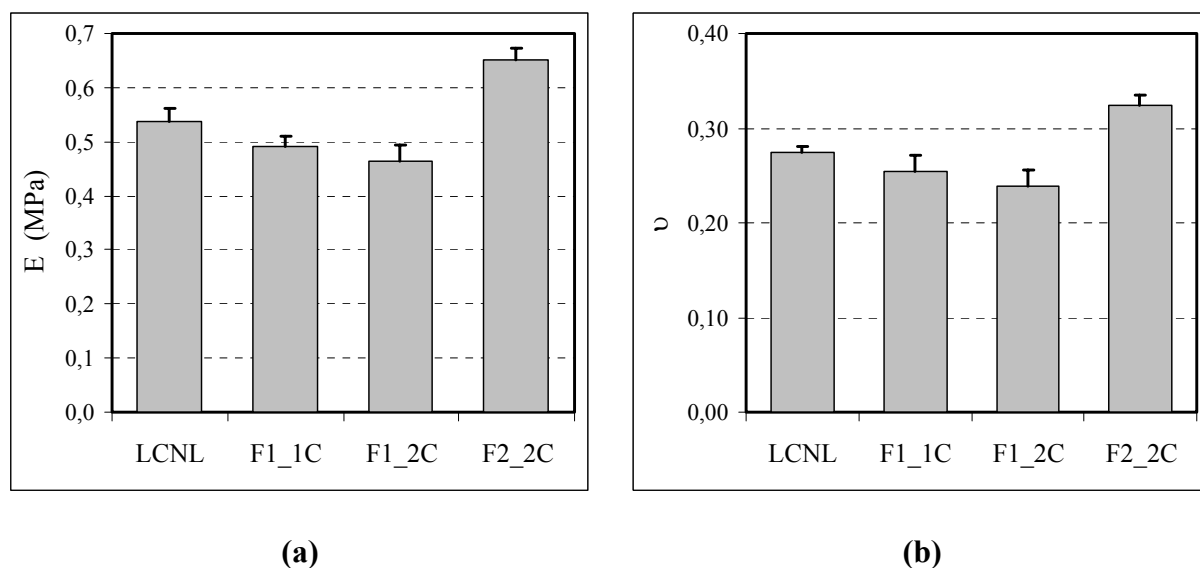


Figure IV-10 : Module de Young (E) (a) et concentration molaire en chaînes élastiques par unité de volume (ν) (b) pour les films issus des différentes fractions testées.

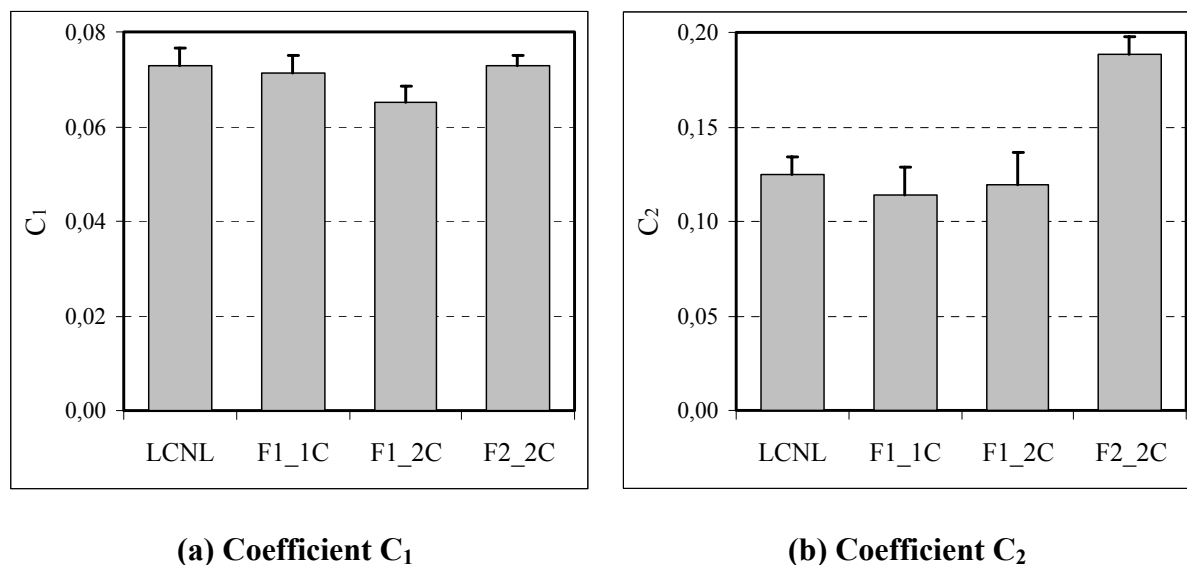


Figure IV-11 : Coefficient C_1 et C_2 donnés par le modèle de Mooney-Rivlin pour les films issus des différentes fractions testées.

En conclusion, les films issus des fractions purifiées de crème (F1_2C) et de skim (F2_2C) ne présentent pas de différence en terme de module rupture mais en terme d'élasticité dans les faibles déformations. Ces différences semblent plus liées à un taux d'enchevêtrements plus important avec le skim (Fraction 2). En effet, les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) et Microscopie à force atomique (AFM) ont montré que ces particules se déformaient plus facilement. Ce phénomène serait lié au fait que la cohésion de la membrane délimitant les plus petites particules serait plus faible et permettrait donc une meilleure interpénétration des chaînes de polymères entre elles. Ainsi, les chaînes présenteraient un taux d'enchevêtrements plus important et donc une élasticité supérieure.

2.2. Propriétés de perméation des films de latex

2.2.1. Détermination du coefficient de perméabilité

Nous avons testé la capacité des films à base de latex à séparer deux solutions, une contenant de l'acétone, et une de l'eau pure uniquement. Cette expérience qui ressemble à de la dialyse est en réalité un moyen de tester l'efficacité de protection de ces films contre un agent chimique irritant tel que l'acétone, dans l'optique d'utiliser ensuite ces films pour fabriquer des gants. Pour cela, nous avons utilisé une cellule de perméation dans laquelle on place un film de latex pour séparer deux compartiments, chacun étant soumis à la circulation d'une solution (à $t = 0$ amont : eau+acétone, aval : eau). Des prélèvements automatiques sont réalisés à intervalle de temps régulier dans le réservoir aval pour doser l'acétone grâce à une détection par un spectrophotomètre UV (Chapitre II). Pour mettre au point la méthode, nous avons d'abord utilisé des gants en latex naturel commercialisés par la société Safeskin (Thaïlande). Après plusieurs tests, nous avons retenu une concentration d'acétone de 440 g/l, dans le compartiment amont, avec une concentration nulle dans le compartiment aval ($\Delta C = 440$ g/l à $t = 0$). L'étude du transfert d'acétone au travers des films de latex élaborés au laboratoire à partir de nos différentes formulations a été utilisée pour nous informer sur la qualité des films.

L'examen au microscope électronique à balayage de la section transversale d'un film élaboré avec du latex des champs non lavé (Figure IV-12) montre clairement que ces films présentent une structure dense. Les stries que l'on peut observer résultent de la cryo-fracture du matériau dans l'azote liquide qui n'a probablement pas été bien maîtrisée.

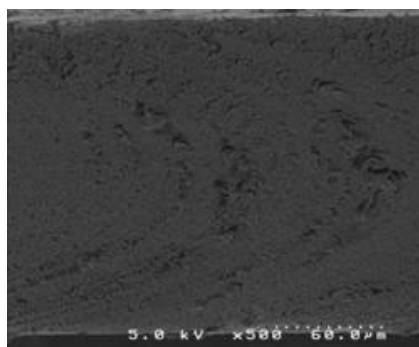


Figure IV-12 : Observation de la coupe transversale d'un film de latex au microscope électronique à balayage (LCNL)

Les résultats expérimentaux du transfert d'acétone au travers des films de latex ont donc été exploités sur la base du modèle de solubilisation-diffusion.

Les hypothèses nécessaires pour utiliser le modèle de solubilisation-diffusion sont les suivantes [Wijmans et Baker, 1995] :

- Les fluides de chaque côté du film sont en équilibre à l'interface avec le matériau. Il y a un gradient de potentiel chimique continu d'un côté à l'autre de la membrane. Cela signifie que les vitesses de sorption et de désorption au niveau de l'interface du film sont plus élevées que la vitesse de diffusion du perméant au travers du matériau.
- La pression au sein du film est uniforme de sorte que le gradient de potentiel chimique dans la membrane s'exprime seulement comme un gradient de concentration.

Le flux d'acétone ($J_{C_3H_6O}$ en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) au travers du film s'écrit selon l'équation :

$$J_{C_3H_6O} = \frac{P_{C_3H_6O}}{l} (C_0 - C_l) \quad \text{eq. IV-1}$$

avec $P_{C_3H_6O}$: coefficient de perméabilité de l'acétone ou diffusivité effective ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

l : épaisseur du film (m)

C_0 : concentration en acétone dans le ballon amont (kg.m^{-3})

C_l : concentration en acétone dans le ballon aval (kg.m^{-3})

Le coefficient de perméabilité de l'acétone au travers du film dense s'obtient donc à partir des résultats expérimentaux à l'aide de l'expression suivante :

$$P_{C_3H_6O} = \frac{J_{C_3H_6O} \cdot l}{\Delta C} \quad \text{eq. IV-2}$$

$\Delta C = C_0 - C_l$ représente la force motrice du transfert d'acétone au travers du film. En raison de la forte concentration en acétone utilisée dans ces expériences ($C_0 = 440 \text{ kg.m}^{-3}$) et de la

faible perméabilité des films étudiés (C_l atteint au maximum 5 kg.m^{-3} en fin d'expérience, soit guère plus de 1 % de C_0), nous avons considéré que ΔC était constant tout au long des expériences afin de déterminer le coefficient de perméabilité $P_{C_3H_6O}$ à l'aide de l'équation IV-2.

Le coefficient $P_{C_3H_6O}$ est une propriété intrinsèque au matériau pour un couple solvant-soluté (ici eau-acétone), qui devrait normalement être indépendant de la différence de concentration utilisée pour conduire les expériences. Pour vérifier cela nous avons mesuré le flux d'acétone au travers des gants de la société Safeskin pour 2 concentrations différentes. Les résultats sont représentés sur la Figure IV-13.

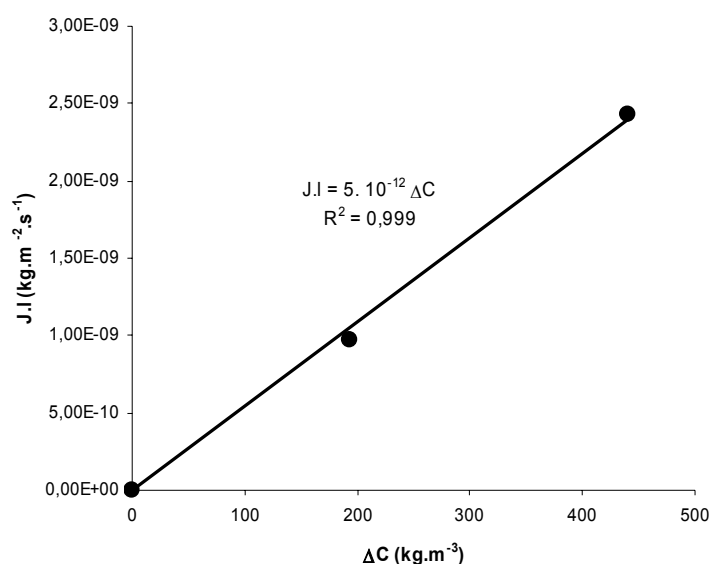


Figure IV-13 : Détermination du coefficient de perméabilité à l'acétone dans l'eau des gants en latex naturel fabriqués industriellement (Safeskin)

Les résultats obtenus montrent que l'on obtient un coefficient constant $P_{C_3H_6O}$ égal à environ $5.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Nous pouvons donc en déduire que $P_{C_3H_6O}$ est bien indépendant de la concentration d'acétone étudiée. Les valeurs que nous allons mesurer pour les films que nous avons élaborés correspondront donc bien à une propriété intrinsèque des films étudiés.

2.2.2. Résultats

La Figure IV-14 représente l'évolution de la quantité d'acétone ramenée à l'unité de surface du film dans le compartiment aval au cours du temps pour chaque formulation, sachant que trois expériences ont été réalisées par type de film étudié.

L'exploitation des données obtenues à l'aide du pilote de perméabilité démarre donc par la détermination du taux de perméation de l'acétone ($\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$: unité recommandée par la norme ASTM F739) pour chaque qualité de latex. Ce taux correspond aussi au flux d'acétone $J_{C_3H_6O}$ que l'on exprimera en $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. A partir de la valeur de ce flux et de l'épaisseur moyenne des films, nous déterminons alors le coefficient de perméabilité de l'acétone. L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau IV-3.

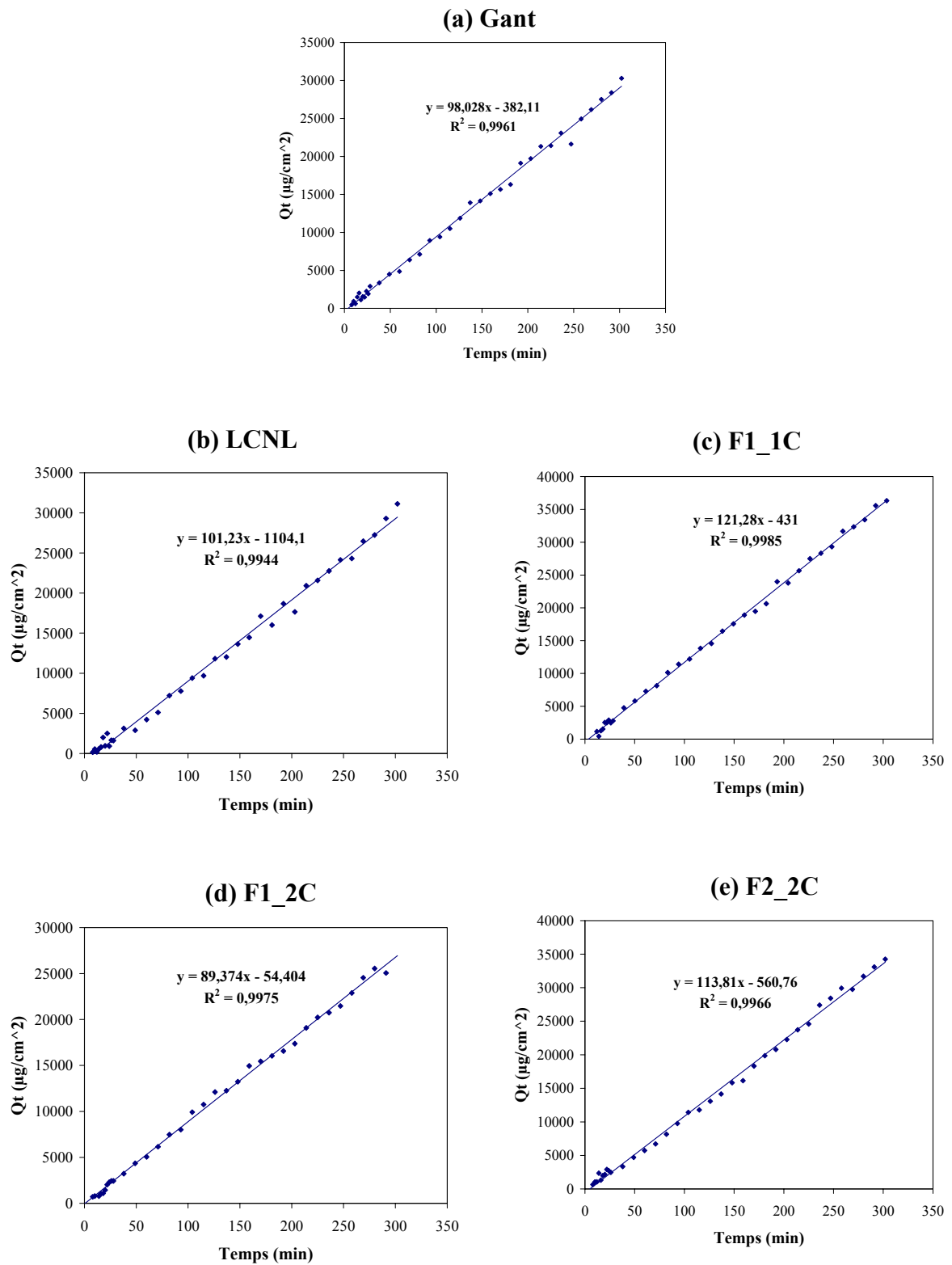


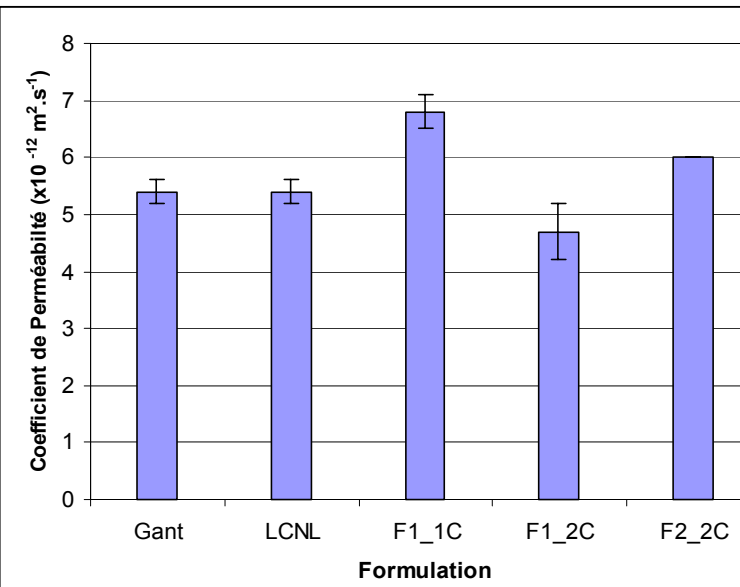
Figure IV-14 : Evolution de la quantité d'acétone au cours du temps dans le compartiment aval.

Tableau IV-3 : Taux de perméation de l'acétone dans l'eau des films de latex naturel.

Echantillons	Taux de perméation ($\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	$J_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$ ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	l (m)	$P_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$ (m^2/s)
Gants	98	$1,6.10^{-5}$	$1,42.10^{-4}$	$5,2.10^{-12}$
	103,7	$1,7.10^{-5}$	$1,36.10^{-4}$	$5,3.10^{-12}$
	109,1	$1,8.10^{-5}$	$1,38.10^{-4}$	$5,7.10^{-12}$
LCNL	101,2	$1,7.10^{-5}$	$1,46.10^{-4}$	$5,6.10^{-12}$
	91,1	$1,5.10^{-5}$	$1,52.10^{-4}$	$5,2.10^{-12}$
	113,5	$1,9.10^{-5}$	$1,30.10^{-4}$	$5,6.10^{-12}$
F1_1C	145,3	$2,4.10^{-5}$	$1,30.10^{-4}$	$7,2.10^{-12}$
	112,2	$1,9.10^{-5}$	$1,59.10^{-4}$	$6,7.10^{-12}$
	121,3	$2,0.10^{-5}$	$1,43.10^{-4}$	$6,6.10^{-12}$
F1_2C	122,2	$2,0.10^{-5}$	$0,98.10^{-4}$	$4,5.10^{-12}$
	89,4	$1,5.10^{-5}$	$1,53.10^{-4}$	$5,2.10^{-12}$
	76,0	$1,3.10^{-5}$	$1,54.10^{-4}$	$4,4.10^{-12}$
F2_2C	113,8	$1,9.10^{-5}$	$1,40.10^{-4}$	$6,0.10^{-12}$
	121,8	$2,0.10^{-5}$	$1,29.10^{-4}$	$6,0.10^{-12}$

Le Tableau IV-4 synthétise les résultats obtenus

Tableau IV-4 : Coefficient de perméabilité de l'acétone dans l'eau des films de latex étudiés

<i>Echantillons</i>	$P_{C_3H_6O} \times 10^{-12}$ $(m^{-2}.s^{-1})$													
Gants	$5,4 \pm 0,2$	 <table><caption>Data for Figure: Coefficient de perméabilité de l'acétone dans l'eau</caption><thead><tr><th>Formulation</th><th>Coefficient de Perméabilité ($\times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Gant</td><td>$5,4 \pm 0,2$</td></tr><tr><td>LCNL</td><td>$5,4 \pm 0,2$</td></tr><tr><td>F1_1C</td><td>$6,8 \pm 0,3$</td></tr><tr><td>F1_2C</td><td>$4,7 \pm 0,5$</td></tr><tr><td>F2_2C</td><td>$6,0 \pm 0,0$</td></tr></tbody></table>	Formulation	Coefficient de Perméabilité ($\times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$)	Gant	$5,4 \pm 0,2$	LCNL	$5,4 \pm 0,2$	F1_1C	$6,8 \pm 0,3$	F1_2C	$4,7 \pm 0,5$	F2_2C	$6,0 \pm 0,0$
Formulation	Coefficient de Perméabilité ($\times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$)													
Gant	$5,4 \pm 0,2$													
LCNL	$5,4 \pm 0,2$													
F1_1C	$6,8 \pm 0,3$													
F1_2C	$4,7 \pm 0,5$													
F2_2C	$6,0 \pm 0,0$													
LCNL	$5,4 \pm 0,2$													
F1_1C	$6,8 \pm 0,3$													
F1_2C	$4,7 \pm 0,5$													
F2_2C	$6,0 \pm 0,0$													

2.2.3. Discussion

Une première analyse des résultats obtenus en perméation liquide ne montre pas une très grande différence entre les différents grades de latex, contrairement à ce que nous pouvions attendre. Les différences de taille de particules qui entrent dans la formulation de ces films ne modifient pas les propriétés de transfert de ces films vis-à-vis de l'acétone. Il n'est donc pas possible d'améliorer la résistance au transfert des films de latex naturel par exemple par un fractionnement basé sur une centrifugation, du moins en ce qui concerne l'acétone. Si nous comparons les résultats obtenus entre le grade LCNL et les autres, nous constatons que l'influence des non-caoutchoucs est assez faible et, globalement, ne modifie pas beaucoup la perméation à l'acétone. De plus, il n'y a aucune différence entre les gants fabriqués industriellement et les films à base de LCNL.

Cependant, à la lecture de ces résultats, nous pouvons dire que le protocole mis en place au laboratoire pour fabriquer des films de latex naturel est correct puisque nos films

présentent la même perméabilité à l'acétone que les gants du commerce. Ils ne présentent pas de défaut de structure (microporosité, lacune). D'autre part, il est très intéressant de constater que les films préparés avec F2_2C présentent quasiment le même coefficient de perméabilité à l'acétone que les gants fabriqués industriellement. Or, rappelons que cette formulation correspond aux particules de skim, habituellement rejetées dans l'industrie du latex et qui représentent un déchet non négligeable. Il serait donc possible de fabriquer des gants avec ce sous-produit, puisque par ailleurs nous avons pu constater que les films élaborés avec F2_2C possédaient de bonnes propriétés mécaniques. Bien sûr, il faudrait vérifier les propriétés de perméabilité de ces films vis-à-vis d'une sélection de produits chimiques, en espérant étendre notre remarque à d'autres produits que l'acétone.

Une analyse plus fine de nos résultats met en évidence la différence en terme de perméabilité pour la fraction F1_1C. C'est pour cette fraction que nous avons obtenu le coefficient de perméabilité le plus élevé, alors que dès que cette fraction est centrifugée une fois de plus (F1_2C) ce dernier est réduit de 27 %, et devient cette fois-ci inférieur à celui de la fraction F2_2C. Au nombre de centrifugation équivalent, il est normal que les films à base de F1_2C soient moins perméables que F2_2C car ils présentent un degré de pureté en poly(*cis*-1-4 isoprène) supérieur. En effet, la présence de non caoutchouc dans le film ne peut que favoriser le transfert d'acétone, car cette molécule peut développer des liaisons hydrogènes avec les protéines, alors qu'avec le polymère étudié seules des interactions hydrophobes peuvent être générées. Concernant F1_1C, nous pouvons supposer que seule une centrifugation ne suffit pas pour éliminer l'essentiel des non-caoutchoucs et qu'il en reste donc assez pour améliorer le transfert de l'acétone.

Les films qui offrent donc la meilleure protection contre l'acétone sont quand même ceux élaborés à partir du grade F1_2C, qui correspond au grade le plus pur en polymère, avec les particules de caoutchouc les plus grosses. Ces résultats confirment que l'apport de non-caoutchoucs à la surface des grosses particules (Fraction 1) est plus faible qu'avec les petites particules de la fraction 2 (Tableau III-2).

Nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature sur la perméation à l'acétone pour comparer directement nos résultats avec des films de latex naturel. Les données

communiquées par la société Ansell [Ansell Protective Product, 1998] indiquent simplement qu'un gant de latex naturel Ansell offre un taux de perméation inférieur à $900 \mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Ce qui est également le cas de nos films (taux de perméation moyen $108,48 \pm 9,03 \mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$, pour une épaisseur moyenne de $(1,39 \pm 0,08).10^{-4} \text{ m}$). Par contre, l'acétone a été utilisée comme composé chimique de référence lors d'une évaluation inter-laboratoire de la méthode de référence ASTM F 739, avec des films de Néoprène (Fairprene Industrial Products Co.). Ces films de néoprène, caoutchouc synthétique à base de polychloroprène, d'une épaisseur moyenne, $(4,2 \pm 0,01).10^{-4} \text{ m}$, 3 fois plus élevée que celle de nos films, offrent un taux de perméation 20 fois plus important ($2088 \pm 202 \mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$). Les films de latex naturels sont donc bien moins perméables à l'acétone que ces films synthétiques, ce qui est plutôt favorable pour ce produit d'origine naturelle.

En conclusion, contrairement à ce que nous avions escompté initialement, nous n'avons pas constaté de comportement très différent entre les films à base de latex de crème (F1) et de latex de skim (F2), même s'il y a de très faibles variations. Ces résultats nous incitent à penser que les films minces élaborés avec le skim sont de qualité comparable en terme de propriété de perméabilité aux films élaborés avec le latex centrifugé, de sorte que la valorisation de ce latex pour fabriquer des gants serait tout à fait pertinente.

3. CONCLUSION

Les données obtenues sur l'élasticité des films et leur perméabilité à l'acétone ne permettent pas de rejeter le latex de skim dans la catégorie des latex de qualité inférieure. Au contraire les résultats tendent à montrer que les films élaborés avec cette fraction sont de qualité équivalente à celle du latex centrifugé.

Concernant l'état de surface des films, nous avons pu observer une différence en terme de rugosité entre les films vulcanisés élaborés à partir de ces deux qualité de latex. Il semblerait que les membranes à base de phospholipides et de protéines qui délimitent les particules de caoutchouc de skim ont une énergie de cohésion plus faible et coalescent plus facilement. Cependant, en dehors de l'élasticité des films dans les faibles déformations, nous

n'avons pas pu mettre en évidence de relation entre cette hypothèse et les propriétés fonctionnelles étudiées au cours de cette thèse.

Par ailleurs, l'utilisation industrielle des films de latex naturel est largement subordonnée à leur pouvoir allergène. Or, on l'attribue généralement aux protéines contenues dans les films. Pour valider l'utilisation potentielle du latex de skim sous forme de films minces, il faudrait maintenant tester son pouvoir allergène et travailler sur la maturation de ces films.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif de ce travail consistait à comparer les propriétés des films à base des différentes fractions issues du latex naturel, élaborés par un séchage contrôlé. Le fractionnement du latex naturel a été réalisé par le procédé de centrifugation et deux fractions principales en sont extraites : (i) la fraction 1, majoritaire, qui contient les particules de crème. Ce sont les plus grosses particules, à partir desquelles les films sont industriellement élaborés. (ii) La fraction 2, qui contient les particules de skim, est considérée comme un sous produit et n'est pas valorisé sous forme de films minces.

Plusieurs paramètres étaient susceptibles de posséder une influence sur la qualité et les propriétés des films élaborés : (i) la nature des particules de latex, (ii) leur taille, (iii) la composition chimique de la suspension, (iiii) en terme procédé, les paramètres opératoires du séchage (température, humidité relative, hydrodynamique du courant gazeux).

La première partie de ce travail a donc consisté à établir une caractérisation la plus complète possible du latex, tant au niveau de la taille des particules que de la composition chimique des composés non caoutchoucs. Pour déterminer la distribution granulométrique du latex naturel, une méthodologie précise a été mise en place et plusieurs techniques de mesures ont été testées : une mesure directe par observation au microscope électronique à transmission et des mesures indirectes réalisées par différentes techniques de diffusion dynamique de la lumière (Zetasizer 3000, HPPS 2.0, Autosizer 4800). Des échantillons étalons monomodaux à base de latex synthétique (particules de polystyrène) ont d'abord permis de valider les différentes techniques de mesure. Cette première partie de l'étude a permis de montrer que l'Autosizer 4800, grâce à la souplesse d'utilisation conférée par le fait que l'angle de détection peut varier de 30 à 140° et que plusieurs algorithmes sont disponibles, donnait les résultats les plus probants quand à la détermination de la distribution granulométrique de suspensions complexes, c'est-à-dire possédant plus de deux populations de particules. La distribution granulométrique du latex naturel et des fractions qui en sont issues a ensuite été réalisée. Cette analyse a permis de vérifier le fait que le latex naturel contient deux populations de particules ; la première population, que l'on retrouve majoritairement dans la fraction 1 contient des particules possédant un diamètre de l'ordre de 800 nm et la seconde, que l'on retrouve dans la fraction 2, contient des particules possédant un diamètre de l'ordre de 200 nm.

Conclusion

Par ailleurs, en terme de composition chimique des latex, l'analyse élémentaire de nos films a montré que la fraction 1 centrifugée deux fois (F1_2C) renfermait moins de protéines que la fraction 2 centrifugée deux fois (F2_2C). Les films obtenus à partir de F2_2C présentent également un taux de gel, et donc de réticulation, plus important. En outre, la double centrifugation entraîne une baisse de l'ordre de 27% du taux de protéines (F1_1C versus F1_2C).

L'aptitude au séchage des différentes fractions issues du latex concentré a ensuite été étudiée, dans l'enceinte d'un séchoir contrôlé en terme de température, d'humidité relative et de vitesse du flux d'air. Des conditions de séchage douces ont été appliquées (régime d'écoulement laminaire, température modérée) et l'influence de l'humidité relative a été étudiée. Outre les fractions issues du latex naturel, des suspensions de latex synthétiques ont également été testées. Plusieurs conclusions ont pu être établies à partir de l'étude des cinétiques de séchage :

- quelque soit la fraction considérée (latex naturel, fraction 1, fraction 2 et mélange de fraction 1 et de fraction 2), les cinétiques de séchage sont apparues très similaires. Cela signifie que ni la taille des particules, ni la composition chimique n'a eu d'influence majeure sur le comportement des latex au cours du séchage.
- La vulcanisation du latex n'influence pas non plus les cinétiques de séchage.
- Contrairement à des nombreux auteurs, il n'a pas été observé de période de séchage à vitesse constante, mais plutôt une longue période pendant laquelle le flux d'évaporation de l'eau décroît, jusqu'à ce que la teneur en eau dans le film devienne très faible (X de l'ordre de 0,2 g/g).
- De surcroît, nous avons mis en évidence le fait que le flux d'évaporation était directement corrélé à la teneur en eau dans le film. Plus précisément, il a été mis en évidence le fait que le flux d'évaporation dans le cas du séchage des latex était égal au flux d'évaporation de l'eau pure, pondéré par la fraction de la surface occupée par l'eau. Ce phénomène est observé jusqu'à ce que la fraction volumique des particules de latex soit de l'ordre de 75-80%. Au-delà de cette valeur, les phénomènes de déformation des particules interviennent et modifient la texture du film. Un gradient de teneur en eau dans le film peut alors apparaître sous l'effet de la déformation, puis

Conclusion

un film dense peut se créer en surface, réduisant alors significativement le flux d'évaporation.

La simulation des cinétiques de séchage a également été effectuée, basée sur une modélisation des transferts couplés de matière et d'énergie. Par l'intermédiaire d'un terme de couplage supplémentaire avec les phénomènes de texturation, il a été montré que les cinétiques simulées reproduisaient les résultats expérimentaux. Ce modèle représente une première approche et devra être amendé pour prendre en compte le changement de texture brutal initié par la déformation des particules. Il permet néanmoins de proposer une phénoménologie simple des processus d'élaboration par séchage, que l'on travaille avec des latex naturels ou synthétiques, puisque aucune différence notable n'a été mise en évidence entre les deux types de latex.

Une fois les films élaborés, leur caractérisation a été effectuée en terme de propriétés physiques (état de surface) et de propriétés fonctionnelles (élasticité et perméabilité). La technique de mesure par AFM a été utilisée pour caractériser la rugosité des films élaborés, et a permis de mettre en évidence deux points importants : (i) les films non vulcanisés sont lisses avec des particules ayant perdues leur identité, quelque soit la fraction considérée, alors que les films vulcanisés sont rugueux (pour le latex des champs et la fraction 1) et les particules peuvent encore être distinguées après séchage. La vulcanisation, qui crée des pontages entre les chaînes de polymère et augmente de fait le taux de réticulation intra particulaire, permet donc de rigidifier les particules de latex et de restreindre leur aptitude à la déformation. En conséquence, le temps de maturation est supérieur pour des films vulcanisés, dont la rugosité diminue plus lentement dans le temps, que pour les films non vulcanisés. (ii) Même dans le cas de films vulcanisés, les films élaborés à partir de la fraction 2 sont lisses et les particules de latex ne sont plus visibles après séchage. Cela montre que l'enveloppe qui entoure les chaînes de polymère est beaucoup plus fine que celle des particules de la fraction 1 et qu'elle se délite plus facilement et plus rapidement pendant le séchage. La rugosité apparaît donc moins élevée et le temps de maturation moins important.

Conclusion

Si l'analyse de l'état de surface des films élaborés à partir des fractions 1 et 2 a permis de mettre en évidence des différences en terme de nature des particules, au moins au niveau de leur enveloppe, il était intéressant d'étudier l'influence de cette différence sur les propriétés d'usage des films.

Au niveau de la résistance mécanique à l'étirement, les films issus des fractions purifiées de crème (F1_2C) et de skim (F2_2C) n'ont pas montré de différence significative en terme de module rupture. En terme d'élasticité dans les faibles déformations, des différences sont néanmoins apparues, qui peuvent être reliées à un taux d'enchevêtrements plus important avec le skim (Fraction 2). En effet, il a été montré que ces particules se déformaient plus facilement à cause d'une cohésion plus faible de leur enveloppe, ce qui permettrait donc une meilleure interpénétration des chaînes de polymères entre elles, donc un taux d'enchevêtrements plus important et une élasticité supérieure.

Au niveau de la perméabilité des films à l'acétone, il n'a pas été mis en évidence de différence importante de comportement entre les films à base de latex de crème (Fraction 1) et de latex de skim (Fraction 2).

En conclusion, les quelques variations observées sur le taux de protéine, la distribution granulométrique, et l'état de surface des films, ne possèdent pas, dans nos conditions, d'influence majeure sur les propriétés d'usage des films. En conséquence, le latex de skim pourrait être valorisé sous forme de films minces, pour une qualité de films au moins comparable à ceux élaborés à partir de la fraction 1. Il convient néanmoins de noter que si cette voie de valorisation n'a pas été prioritaire au niveau industriel, cela est dû au fait que la fraction 2 est minoritaire après centrifugation et que sa récupération s'avère encore plus difficile que celle de la fraction 1. A ce titre, le développement de nouveaux procédés de séparation, tels que la filtration sur membrane, peut contribuer à faciliter la récupération du latex de skim et ainsi favoriser cette voie de valorisation.

Si les deux propriétés fonctionnelles étudiées dans le cadre de cette étude n'ont pas fait apparaître de différence significative entre les différentes fractions, il serait intéressant d'étudier une autre propriété essentielle des films à base de latex naturel : leur caractère

Conclusion

allergène. Celui-ci peut être relié au taux de protéine en surface et à leur vitesse de dégradation au cours du temps. L'état de surface des films, la nature des particules (à travers l'épaisseur de l'enveloppe et leur taille), ou encore la teneur en protéine dans la suspension représentent autant de paramètres susceptibles de modifier le caractère allergène des films, ainsi que leur temps de maturation, qui représente la période au terme de laquelle ce caractère allergène a disparu.

Références bibliographiques

Ackermann, P., Ohlsson, T., Jägerstad, M. (1995). "Factor affecting permeation, sorption and migration processes in packag-product systems" in Food and packaging materials : chemical interactions, The royal society of chemistry.

Adamson, A. W. (1990). "Physical chemistry of surfaces" A.W.ADAMSON, Ed. (WILEY INTERSCIENCE, ed. 5).

Aires, A. M., Figueiredo, M. M. (1997). "Sizing bimodal distribution in the submicron range" *AIDIC Conf. Ser.* 2, 167-172.

Allen, P. W., Bristow, G. M. (1963). *Journal of Applied Polymer Science* 7, 603.

Altman, R. F. A. (1941). "Organic analysis of Hevea latex IV. Amino acids" *Rubber Chemistry and Technology* 14, 659.

Ansell Protective Product (1998). "Chemical resistance guide : permeation & gegradation data" 6th edition.

Aprem, A. S., Joseph, K., Mathew, A. P., Thomas, S. (2000). "Sorption and diffusion of acrylonitrile monomer through crosslinked nitrile rubber" *Journal of Applied Polymer Science* 78, 941-952.

Archer, B. L. (1960). "Proteins of Hevea brasiliensis latex IV. Isolation and characterisation of crystalline hevein" *Biochemistry Journal* 75, 236.

Archer, B. L., Barnard, D., Cockbain, E. G. , Dickenson, P. E., McMullen, A. I. (1963). "Structure, composition and biochemistry of hevea latex" in The chemistry and physics of rubber-like substances, Ed. Bateman, L., 41-72.

Armstrong, R. D., Wright, J. D. (1992). "Impedance studies of poly(ethylmethacrylate) coatings fromed upon tin-free steel" *Corros. Science* 33, 1529-1539.

Barraud, A., Perrot, H., Billard, V., Martelet, C., Therasse, J. (1993). *Biosensors and Bioelectronics* 8, 39.

Belaroui, F., Hirn, M. P., Grohens, Y., Marie, P., Holl, Y. (2003). "Distribution of water-soluble and surface-active low-molecular-weight species in acrylic latex films" *Journal of Colloid and Interface Science* 261, 336-348.

Berne, B. J., Pekora, R. (1976). "Dynamic light scattering" New York, Wiley-Interscience.

Blackley, D. C. (1997). "Polymer latices science and technology 1 : Fundamental principles" London, Chapman & Hall.

Blackley, D. C. (1997). "Polymer latices science and technology 2 : Types of Latices" London, Chapman & Hall.

Blodgett, K. B. (1935). *Journal of American Chemical Society* 57, 1007-1022.

- Blodgett, K. B., Langmuir, I. (1937).** *Phys. Rev.* 51, 964.
- Bokobza, L. (1996).** "Elasticité caoutchoutique, dans Initiation à la chimie et la physico-chimie macromoléculaires" vol. 10, Edité par le Groupe Français des Polymères (GFP).
- Bonfils, F., Char, C. (2005).** "Natural rubber : GPG/SEC analysis" in Encyclopedia of chromatography, 2nd Edition, Ed. J. Cazes, Dekker, 1101-1104.
- Bradford, E. B., Vanderhoff, J. W. (1966).** "Morphological changes in later films" *Jounral of Macromoeucle Chemistry* 1(2), 335-360.
- Brown, G. L. (1956).** "Formation of films from polymer dispersions" *Journal of Polymer Science* 22, 423-434.
- Brown, W. (1993).** "Dynamic light scattering: The methods and some applications" Oxford, Clarendon Press.
- Bryant, G., Abeynayake, C., Thomas, J. (1996).** "Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering. 2. refinements and applications" *Langmuir* 12, 6224-6228.
- Bryant, G., Thomas, J. C. (1995).** "Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering" *Langmuir* 11, 2480-2485.
- Chen, C., Han, B., Li, J., Shang, T., Zou, J., Jiang, W. (2001).** "A new model on the diffusion of small molecule penetrants in dense polymer membranes" *Journal of Membrane Sciece* 187, 109-118.
- Chu, F., Graillat, C., Guillot, J., Guyot, A. (1997)** "Characterization of article size and particle size distribution of multi-sized polymer latices by centrifugation plus quasilastic light scattering" *Colloid and Polymer Science* 275, 986-991.
- Compagnon, P. (1986).** "Le caoutchouc naturel" Paris, G.P. Maisonneuve et Larose.
- Cornish, K., Castillon, J., Scott, D. J., (2000).** "Substrate-dependent rubber molecular weight regulation, in vitro, in plant species that produce high and low milecular weights in vivi" *Biomacromolecules* 1, 632-641.
- Cornish, K., Delilah, F., Wood, J., Windle, J. (1999).** "Rubber particles from four different species, examined by transmission electron microscopy and electron-paramagnetic-resonance spin labeling monolayer biomembrane" *Planta* 210, 85-96.
- Cornish, K., Siler, D. J., Grosjean, O. K., Goodman, N. (1993).** "Fundamental similarities in rubber particles architecture and function in three evolutionarily divergent plant species" *Journal of Natural Rubber Research* 8, 275.
- Croll, S. G. (1986).** "Drying of latex paint" *Journal of Coating. Technoly* 58 (734), 41-49.

- Croll, S. G. (1987).** "Heat and mass transfert in latex paints during drying" *Journal of Coating. Technoly* 59 (751), 81-92.
- d'Auzac, J., Jacob, J. L. (1989).** "Composition of latex from Hevea brasiliensis as a laticiferous cytoplasm. In : Physiology of rubber tree latex" CRC Press Inc. : Boca Raton, Florida, 59-88.
- Delilah, F. W., Cornish, K. (2000).** "Microstructure of purified rubber particles" *Internal Journal Plant Science* 161(13), 435-445.
- Dezelic, G., Kratochvil, J.P. (1961).** "Determination of particle size of polystyrene latexes by light scattering" *Journal of Colloid Science* 16, 561-580.
- Dillon, R. E., Matheson, L. A., Bradford, E. B. (1951).** "Sintering of synthetic latex particles" *Journal of Colloid Science* 6, 108-117.
- Dobler, F., Holl, Y. (1996).** "Mechanisms of latex film formation" *TRIP* 4(5), 145-150.
- Dobler, F., Pith, T., Lambla, M., Holl, Y. (1992).** "Coalescence mechanisms of polymer colloids. 1. Coalescence under the influence of particle water interfacial-tension" *Journal of Colloid and Interface Science* 152 (1), 1-11.
- Dobler, F., Pith, T., Lambla, M., Holl, Y. (1992).** "Coalescence mechanisms of polymer colloids. II. Coalescence with evaporation of water" *Journal of Colloid and Interface Science*, 152, 12.
- Eckersley, S. T., Rudin, A. (1990).** "Mechanism of film formation from polymer latexes" *Journal of Coating Technology* 62, 89-100.
- Eckersley, S. T., Rudin, A. (1994).** "Drying behaviour of acrylic latexes" *Progress in Organic Coatings* 23, 387-402.
- Ehabe, E. E. (2004).** "La structure du caoutchouc naturel : elaboration, evolution au cours de la mastication et prédiction à l'aide du viscosimètre Mooney" Université Montpellier II.
- Elizalde, O., Leal, G. P., Leiza, J. R. (2000).** "Particle size distribution measurements of polymeric dispersion : A comparative study" *Particle and Particle Systems Characterization* 17, 236-243.
- Eng, A. H., Tanaka, Y., (1993).** "Structure of natural rubber" *Trends in Polymer Science* 3, 493.
- Erman, B., Mark, J. E. (1997).** "Structure and Properties of Rubberlike networks" Oxford University Press, Oxford.
- Fontanille, M., Gnanou, Y. (2002).** "Chapitre XII : Propriétés mécaniques générales des polymères, dans Chimie et physico-chimie des polymères" Ed. Dunod.

Frenkel, J. (1943). “Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension” *Journal of Physics (USSR)* 9, 385-1338.

Gazeley, K. F., Gorton, A. D. T., Pendle, T. D. (1988). “Latex concentrates : properties and composition, in Natural Rubber Science and Technology” (ed. A. D. Roberts), Oxford University Press, Oxford, Chapter 3.

Gomez, J. B., Subramaniam, A. (1985). “Some recent electron microscopic studies of hevea latex particles” *Proceedings of the international rubber conference*, Kuala Lumpur, 510-524.

Grechanovskii, V. A. (1975). “Microgel, macrogel and insoluble fraction in elastomers” *International Polymer Science and Technology*, 2, T/112.

Hauser, E. A. (1926). *Industrial and Engineering Chemistry*, 1926, 18, 1146.

Hahn, K., Ley, R. Schuller, H. Oberthür, R. (1986). “On particle coalescence in latex films” *Colloid and Polymer Science* 264 (7), 1092-1096.

Hahn, K., Ley R., Schuller, H., Oberthür, R. (1988). “Colloid science: on particle coalescence in latex films (II)” *Journal of Colloid and Polmer Science* 266 (7), 631-639.

Hearn, J., Steward, P. A., Chainey, M., Roulstone, B. J., Wilkinson, M. C. (1995). “Permeation through polymer latex films made from model colloids” in Goodwin, J. W. Buscall, R. (Eds.), *Colloidal Polymer Particles*, Academic Press Pub, 137-179.

Henson, W. A., Taber, D. A., Bradford, E. B. (1953). *Ind. Eng. Chem.* 45, 735.

Ho, C. C., Khew, M. C. (1999). “Surface morphology of prevulcanized natural rubber latex films by atomic force microscopy: new insight into the prevulcanization mechnism” *Langmuir* 15, 6208-6219.

Ho, C. C., Khew, M. C. (2000). “Low glass transition temperature (T_g) rubber latex film formation studied by atomic force microscopy” *Langmuir* 15, 6208-6219.

Hochapfel, A., Hasmonay, H., Jaffrain, M., Peretti, P. (1992). *Thin Solid Films* 221, 292-297.

IRSG (2003). Rubber Economics Yearbook 2002. Wembley, UK, The International Rubber Study Group.

IRSG (2004). Rubber Economics Yearbook 2003. Wembley, UK, The International Rubber Study Group.

Jacob, J. L., d’Auzac, J., Prévôt, J. C. (1993). “The composition of natural rubber latex from Hevea brasiliensis” *Clinical Review in Allergy* 11, 325.

Jacob, J. L., d’Auzac, J., Prévôt, J. C., Sérier, J. B. (1995). “Une usine à caoutchouc naturel: L’Hévéa” *La Recherche* 276, 538.

- Jensen, D. P., Morgan, L. W., (1991).** "Particle size as it relates to the minimum film formation temperature of latexes" *Journal of Applied Polymer Science* 42, 2845-2849.
- Kan, C. S. (1993).** "Latex film formation: determination of deforming forces during coalescence" *Advance Coat. Fund. TAPPI Notes* 101-107.
- Keddie, J. L. (1997).** "Film formation of latex" *Material Science and Engineering* R21 (3), 101-170.
- Kesting, R. E., Fritzsche, A. K. (1993).** "Polymeric gas separation membranes" New York, Hohn Wiley 1 Son, Inc.
- Kim, H. B., Wang, Y., Winnik, M. A. (1994).** "Synthesis, structure and film-forming properties of poly(butylmethacrylate)-poly(methacrylic acid) core-shell latex, *Polymer* 35 (8), 1779-1786.
- Kim, H. B., Wang, Y., Winnik, M. A. (1995).** "Nonionic surfactant effects on polymer diffusion poly(butyl methacrylate) latex films" *Macromolecular. Rapid Communications* 16 (11), 861-868.
- Lange, H. (1995).** "Comparative test methods to determine particle size and particle size distribution in submicron range" *Particle and Particle Systems. Characterization* 12, 148-157.
- Langmuir, I. (1920).** *Trans. Faraday Soc.* 15, 62.
- Lee, S., Rao, P., Moon, M. H., Calvin Giddins, J. (1996).** "Determination of mean diameter and particle size distribution of acrylic latexes using FFF, PCS and EM" *Analytical Chemistry* 68, 1545-1549.
- Lowe, J. S. (1960).** "Transactions of the Institution of the Rubber Industry" 36, 225.
- List, P. H., Kassis, G. (1982).** "Permeability of various tablet coatings to water vapour and oxygen, *Acta. Pharm. Technol.* 28(1), 21.
- Pekcan, O., Canpolat, M. (1996).** "Steady-state fluorescence technique to study evolution in transparency and crossing density at polymer-polymer interface during film formation from high-T latex particles" *Journal of Applied Polymer Science* 59 (2), 277-285.
- Pendle, T. D. (1990).** "Production, properties and stability of NR latices" *Rubber Chemistry and Technology* 63, 234-243.
- Pendle, T. D., Gorton, A. D. T. (1978).** "The mechanical stability of natural rubber latexes" *Rubber Chemistry and Technology* 51, 986-1005.
- Pendle, T. D., Swinyard, P. E. (1991).** "The particle size of natural rubber latex concentrates by photon correlation spectroscopy" *Journal of Natural Rubber Research* 6, 1-11.

Poehlein, G. W., Vanderhoff, J. W., Witmeyer, R. (1975). "Drying of latex films" *Journal of Polymer Preprints* 16 (1), 268-273.

Malvern Instruments Ltd. (1997). "Applications manual: Particle sizing by light scattering" United Kingdom.

Mark, J. E. (2002). "Some aspects of rubberlike elasticity usefull in teaching basics concepts in physical chemistry" *Journal of Chemical Education* 79 (12), 1437-1443.

Mathai, A. E., Singh, R. P., Thomas, S. (2002). "Transport of substituted benzenes through nitrile rubber/natural rubber blend membranes" *Journal of Membrane Science* 202, 35-54.

Mathew, A. P. Packirisamy, S., Kumaran, M. G., Thomas, S. (1995). "Transport of styrene monomer through natural rubber" *Polymer* 36 (26), 4935-4942.

Meissner, B. (2000). "Tensile stress-strain behaviour of rubberlike networks up to break : theory and experimental comparison" *Polymer* 41, 7827-7841.

Menut, P. (2003). "Etude du Procédé d'élaboration de membranes poly(ether-imide) par invension de phase induite par des vapeurs de non-solvant : relations entre parametres du procédé, cinétiques de transfert et structuration du materiau" Université Montpellier II.

Mina, M. F., Alam, M. M., Akhtar, F., Imaizumi, K., Yoshida, S., Toyama, N., Asano, T. (2003). "Centrifuging Effect on the Structure and property of Natural Rubber Latex Films" 42(4), 503-514.

Ming, Y., Takumura, K., Davis, H. T., Scriven, L.E. (1995). "Microstructure evolution in latex coatings" *Tappi Journal* 78, 151-159.

Ng, T. S. (1960). "Isolation and identification of free amino acids in fresh unammoniated Hevea latex" Natural Rubber Research Conference, Huala Lumpur, Rubber Research Institute of Malaysia, 806-809.

Oudet, C. (1994). "Polymères : Structure et Propriétés Introduction" Paris, Masson.

Pecora, R. (1985). "Dynamic Light Scattering : Application of photon correlation spectroscopy" New York, Plenum Press.

Pekcan, Ö., Canpolat, M. (1997). "Void closure by viscous flow during coalescence of hard latex particles" *Journal of Applied Polymer Science* 63 (5), 651-659.

Pendle, T. D. (1990). "Production, properties and stability of NR latices" *Rubber Chemistry and Technology* 63, 234-243.

Pendle, T. D., Gorton, A. D. T. (1982). "Dipping with natural rubber latex" *The malaysian Rubbers Research Association*, 1-12.

Pendle, T. D., Swinyard, P.E. (1991). "The particle size of natural rubber latex concentrates by photon correlation spectroscopy" *Journal od Natural Rubber Research* 6, 1-11.

- Poehlein, G. W., Vanderhoff, J. W., Witmeyer, R. (1975).** "Drying of latex films" *Journal of Polymer Preprints* 16, 268-273.
- Pramojaney, N., Poehlein, G. W., Vanderhoff, J. W. (1980).** "A mathematical model for the Drying of latex films" *Drying '80* 2, 93-100.
- Resing, W. (2000).** "Production Processing and Properties" in Special on NR, *Natuurrubber* 17, 2.
- Rippel, M. M., Lee, L. T., Leite, C. A. P., Galembeck, F. (2003).** "Skim and cream natural rubber particles: colloidal properties, coalescence and film formation" *Journal of Colloid and Interface Science* 268, 330-340.
- Roberts, G. G. (1990).** *Langmuir-Blodgett Films*. G.G.Roberts, Ed.Plenum Press, New York.
- Rossilio, M. M., Boissonnade, M. M., Zhang, J., Liang, L., Baszkin, A. (1997).** *Langmuir* 13, 4669.
- Routh, A. F., Russel, W. B. (1998).** "Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films" *AIChE J.* 44, 2088-2099.
- Sainte Beuve, J., Vaysse, L., Bonfils, F. (2006).** "Chapitre 9 : Le caoutchouc naturel : maîtrise de la variabilité" dans *La chimie verte*, Ed. P Colonna, Tech & doc Lavoisier.
- Sakdapipanich, J. T., Nawamawat, K., Kawahara, S. (2002).** "Characterization of the large and small rubber particles in fresh hevea latex" *Rubber Chemistry and Technology* 75, 179-185.
- Schifferer, F., Beitinger, H., Rahmann, H., Mobius, D. (1988).** *FEBS Letters* 233, 158-162.
- Schneider, M., McKenna, T.F. (2002)** "Comparative study of methods for the measurement of particle size and size distribution of polymeric emulsions" *Particle and Particle Systems Characterization* 19, 28-37.
- Sheehan, J. G., Takamura, K., Davis, H. T., Scriven, L. E. (1993).** "Microstructure development in particulate coatings examined with cryogenic scanning electron microscopy" *Tappi Journal* 76, 93-101.
- Sheetz, D. P. (1965).** "Formation of films by drying of latex" *Journal of Applied Polymer Science* 9, 3759-3773.
- Siler, D. J., Goodrich-Tanrikulu, M., Cornish, K., Stafford, A. E., McKeon, T. A. (1997).** "Composition of rubber particles of *Hevea brasiliensis*, *Parthenium argentatum*, *Ficus elastica*, and *Euphorbia lactiflua* indicates unconventional surface structure" *Plant Physiology and Biochemistry*, 35, 881.

- Singh, A. P., Wi, S. G., Chung, G. C., Kim, Y. S., Kang, H. (2003).** “The micromorphology and protein characterisation of rubber particles in *Ficus carica*, *Ficus benghalensis* and *Hevea brasiliensis*” *Journal of Experimental Botany* 54, 985-992.
- Southorn, W. A. (1961).** “Microscope studies on fresh hevea latex” *Rubber Developments* 14, 2-6.
- Sperry, P. R., Snyder, B. S., O'Dowd, M. L. m., Lesko, P. M. (1994).** “Role of water in particle deformation and compaction in latex particle film formation” *Langmuir* 10, 2619-2628.
- Steward, P. A., Hearn, J., Wilkinson, M. C. (2000).** “An Overview of Polymer Latex Film formation and Properties” *Advance in Colloid Interface Science* 86, 195-267.
- Steward, P. A., Hearn, J., Wilkinson, M. C., Wilson, A. J., Roulstone, B. J. (1996).** “Studies of permeation and morphology in polymer latex films containing leachable additives” ch 23 in Provder, Winnik and Urban (Eds.), ACS (Division of Polymer Materials, Science and Engineering) International Symposium Series N0. 648, *Film Formation in Waterborne Coatings*, 359-402.
- Stewart, C. W., Johnson, P. R. (1970).** “Coalescence of viscoelastic latex particles” *Macromolecules* 3 (6), 755-757.
- Subramaniam, A. (1972).** “Gel permeation chromatography of natural rubber” *Rubber Chemistry and Technology* 45, 346.
- Tanaka, Y., Kawahara, S., Tangpakdee J. S. (1997).** “Structural characterisation of natural rubber” *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 50, 6.
- Tangboriboonrat, P., Buranabunya, U. (2001)** “Composite natural rubber-polychloroprene latex particles produced by the heterocoagulation technique” *Colloid and Polymer Science* 279, 615-620.
- Tarachiwin, L., Sakdapipanich, J. T., Tanaka, Y. (2005).** “Relationship between particle size and molecular weight of rubber for hevea brasiliensis” *Rubber Chemistry and Technology* 78, 694-704.
- Treloar L. R. G. (1975).** “The physics of rubber elasticity” 3rd ed. Oxford: Clarendon Press.
- Vandehoff, J. W., Bradford, E. B. Carrington, W. K. (1973).** “Transport of water through latex films” *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 41, 155-174.
- Vandehoff, J. W., Tarkowski, H. L., Jenkins, M. C., Bradford, E. B. (1966).** “Theoretical consideration of the interfacial forces involved in the coalescence of latex particles” *Journal of Macromolecular Chemistry* 1 (2), 361-397.

- Voyutskii, S. S. (1958).** Amendment to the papers by Bradford, Brawn, and co-worker “Concerning mechanisms of film formation from high polymer dispersions” *Journal of Polymer Science* 32 (125), 528-530.
- Wijmans, J. G., Baker, R. W. (1995).** “The solution-diffusion model: a review” *Journal of Membrane Science* 107, 1-21.
- Winnik, M. A. (1997).** “Latex film formation” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2 (2), 192-199.
- Wood, D. F., Cornish, K. (2000).** “Microstructure of purified rubber particles” *International Journal of Plant Sciences* 161, 435-445.
- Yong, W. M., Singh, M. M. (1975).** “Thin-layer chromatographic resolution of free amino acids in clonal latices of natural rubber” International Rubber Conference, Kuala Lumpur, Rubber Research Institute of Malaysia, 484-490.
- Yoo, J. N., Sperling, L. H., Glinka, C. J., Klein, A. (1990).** “Characterization of film formation from polystyrene latex particles via SANS. 1. Moderate molecular weight” *Macromolecules* 23, 1115-1120.
- Yoo, J. N., Sperling, L. H., Glinka, C. J., Klein, A. (1991).** “Characterization of film formation from polystyrene latex particles via SANS. 2. high molecular weight” *Macromolecules* 24, 2868-2876.
- Young, R. J., Lovell, P. A. (1991).** “Introduction to polymers” New York, Chapman & Hall.
- Zhang, A., Jaffrezic-Renault, N., Wan, J., Hou, Y., Chovelon, J. M. (2002).** *Materials Science and Engineerin*, C21, 91-96.
- Zhang, H., Wool, R. P. (1989).** “Concentration profile for a polymer-polymer interface. 1. Identical chemical composition and molecular weight” *Macromolecules* 22 (7), 3018-3032.

Annexe

Calcul des coefficients de transfert :

L'air, qu'il soit sec ou chargé d'humidité, est envoyé dans le séchoir à un débit constant égal à 1,61 L/min. Le débit est lu sur un débitmètre se trouvant à température ambiante, soit 20°C. Une correction sur le débit peut donc être effectuée pour tenir compte de la variation de densité de l'air en fonction de la température (le séchoir est maintenu à 40°C). A 20°C, la masse volumique de l'air est égale à 1,204 kg/m³ et à 40°C elle vaut 1,127 kg/m³. Le débit volumique traversant le séchoir est donc égal à :

$$Q_{vol}(l/min) = 1,61 \times \frac{1,204}{1,127} = 1,72 \quad \text{eq. 1}$$

La section du séchoir est rectangulaire et sa valeur est égale à 21,2 cm². Le nombre de Reynolds du courant gazeux dans le séchoir est donc égal à 15,3. Néanmoins, pour calculer la valeur des coefficients de transfert de matière et d'énergie, il convient de considérer la couche limite laminaire qui se crée au dessus de la plaque de verre (Figure 1).

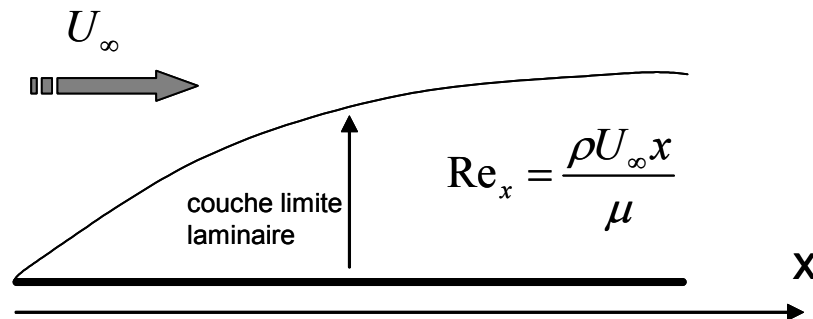


Figure 1 : Représentation de la couche limite laminaire au dessus de la plaque de verre

Dans le cas de la convection forcée au dessus d'une plaque horizontale, le coefficient de transfert de chaleur peut être calculé à l'abscisse x grâce à la corrélation suivante :

$$Nu_x = \frac{hx}{\lambda} = 0,332 Re_x^{1/2} Pr^{1/3} \quad \text{eq. 2}$$

avec :

λ (W/m.K) : conductivité thermique de l'air à 40°C ;

$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda}$: nombre de Prandtl de l'air à 40°C ;

h (W/m².°C) : coefficient de transfert de chaleur convectif à 40°C.

Moyennée sur la longueur de la plaque (L), la corrélation devient :

$$Nu_L = \frac{hd}{\lambda} = 0,664 Re_L^{1/2} Pr^{1/3} \quad \text{eq. 3}$$

Le nombre de Reynolds moyenné dans la couche limite laminaire est égal à 82 et le nombre de Prandtl est exprimé par :

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad \text{eq. 4}$$

où μ représente la viscosité dynamique du courant gazeux, C_p sa chaleur massique et λ sa conductivité thermique. Le nombre de Prandtl sera pris égal à 0,71 quelle que soit l'humidité relative, ce qui correspond à l'air sec à 40°C. En effet, la fraction molaire de la vapeur d'eau reste faible devant celle de l'air (sa pression partielle est donnée par le produit de l'humidité relative par sa pression de vapeur saturante à 40°C, soit 7450 Pa). Le coefficient de transfert de chaleur h est donc égal à 1,47 W/m².°C.

A partir de la connaissance de h , il est possible d'estimer le coefficient de transfert de matière k , en utilisant l'analogie de Chilton-Colburn, basée sur des résultats expérimentaux réalisés tant en régime laminaire que turbulent. Cette analogie énonce l'égalité des flux de matière (j_M) et d'énergie (j_E).

$$j_M = j_E \quad \text{eq. 5}$$

En terme de coefficients de transfert, l'analogie peut être exprimée par :

$$\frac{k}{U_\infty} (Sc)^{2/3} = \frac{h}{\rho U_\infty C_p} (Pr)^{2/3} \quad \text{eq. 6}$$

Le nombre de Schmidt est déterminé pour l'air à 40°C. Il est égal à 0,62 sachant que le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à 40°C est égal à $2,64.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

U_∞ représente la vitesse de l'air hors de la couche limite, égale au débit d'air divisée par la section du réacteur, soit $1,35.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$.

La masse volumique de l'air est égale à $1,127 \text{ kg.m}^{-3}$ à 40°C et la capacité calorifique de l'air vaut $1046 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

Le coefficient de transfert de matière k calculé par l'équation 6 est donc égal à $1,36 \text{ m.s}^{-1}$. Si le flux est exprimé en terme de pression partielle, le coefficient k_p doit être calculé. Il est alors égal à $9,4.10^{-9} \text{ s.m}^{-1}$.

Pour valider ce calcul, nous avons mis en œuvre des expériences simples où de l'eau pure a été placée sur la plaque de verre, dans le séchoir et soumise à un courant d'air chargé d'une humidité contrôlée (0%, 50% et 70%). Le suivi gravimétrique a été effectué (Figure 2) et le coefficient de transfert de matière a été estimé dans les trois cas.

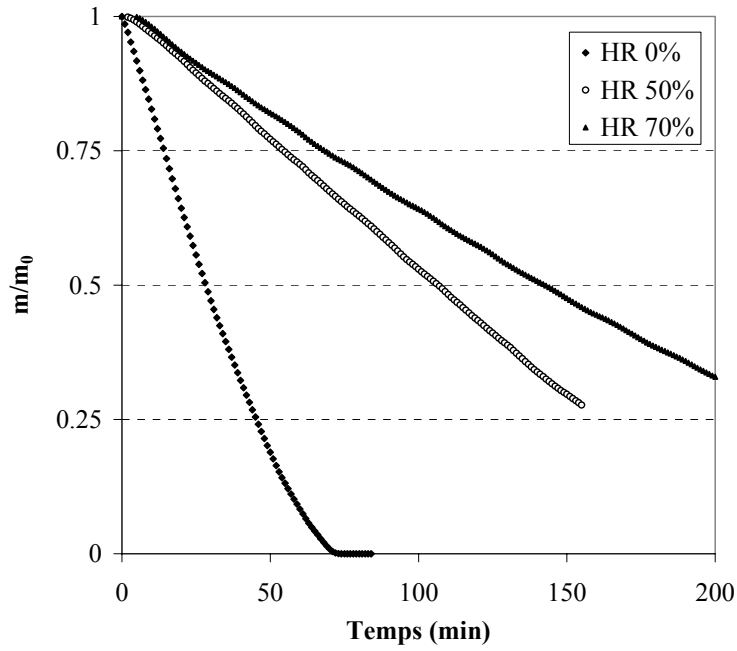


Figure 2 : Suivi gravimétrique de l'eau pure pour trois humidités relatives (0%, 50% et 70%) à 40°C

Le flux d'évaporation peut être calculé dans chaque cas par l'expression suivante :

$$J(\text{kg} / \text{m}^2 . \text{s}) = k_p . [p_i(T_i) - p_e(T_e)] \quad \text{eq. 7}$$

En première approche, la température de la surface supérieure de la solution T_i (en contact avec le courant gazeux) est prise égale à 40°C, ce qui permet d'estimer k_p connaissant le flux d'évaporation ($k_p = 3,44.10^{-8}$, $3,26.10^{-8}$ et $3,23.10^{-8}$ s/m respectivement à 0%, 50% et 70%). A partir des précédentes valeurs de k_p et de h , et à l'aide du code de calcul Comsol Multiphysics 3.2, nous pouvons simuler l'évaporation de l'eau dans les différentes conditions en considérant le couplage des bilans de matière et d'énergie pour estimer au mieux la température à la surface, laquelle décroît en raison de l'évaporation. Elle est respectivement égale à 38,55°C, 39,25°C et 39,55 °C respectivement à 0%, 50% et 70% d'humidité relative. Le coefficient de transfert de matière k_p recalculé est donc respectivement égal à $3,7.10^{-8}$ s/m (HR = 0%), $3,5.10^{-8}$ s/m (HR = 50%) et $3,7.10^{-8}$ s/m (HR = 70%).

Cette valeur est supérieure à celle déterminée à l'aide de l'analogie de Chilton-Colburn. Cela peut être expliqué par le fait que le courant gazeux n'est pas réparti de façon totalement homogène dans le séchoir, même si un divergent a été installé dans ce but. La vitesse de l'air peut donc être localement plus importante que la vitesse moyenne calculée par le débit sur la section, et ainsi augmenter sensiblement le coefficient de transfert de matière entre l'atmosphère et la solution.

Nous garderons pour la suite de l'étude la valeur de k_p déterminée expérimentalement ($3,7 \cdot 10^{-8}$ s/m) car elle reflète les conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisées les films.

Etude de l'élaboration par séchage contrôlé et des propriétés fonctionnelles de films à base de latex naturel d'*Hévéa brasiliensis*

Ce travail concerne l'étude de l'élaboration de films minces à partir de latex naturel et de ses fractions produites par centrifugation : la crème de latex, fraction majoritaire, est utilisée industriellement alors que le latex de skim, minoritaire, est souvent considéré comme un déchet mais peut aussi être valorisé sous forme de caoutchouc sec. La caractérisation des différentes fractions (phases non caoutchouc et caoutchouc) a été réalisée en terme de composition chimique, ainsi qu'en terme de distribution granulométrique par des méthodes de diffusion dynamique de la lumière. L'élaboration des films a ensuite été réalisée par séchage dans un séchoir aux conditions opératoires contrôlées (température, humidité relative, vitesse de l'air) ; il a été montré que la fraction possédait très peu d'influence sur les cinétiques de séchage. Par ailleurs, une modélisation des transferts couplés de matière et d'énergie a permis de proposer un mécanisme d'élaboration. La limitation au transfert de matière se situe en phase gazeuse pendant la majeure partie du séchage et la densité de flux d'évaporation peut être reliée à la teneur en eau résiduelle dans le film. En fin de procédé, la formation d'un film dense réduit brusquement le taux d'évaporation. Les films élaborés ont été analysés, tant du point de vue de leurs caractéristiques physiques (état de surface par analyse AFM) et chimiques (composition chimique à la surface par analyse XPS) que de leur propriétés fonctionnelles (perméabilité et élasticité). L'ensemble des résultats montre clairement que le fractionnement du latex naturel possède très peu d'influence sur ses propriétés de filmification ainsi que sur les propriétés fonctionnelles des films obtenus, ce qui permet de considérer le latex de skim comme un co-produit valorisable sous forme de films minces, à l'instar de la crème de latex.

Mots clés : séchage, film, latex naturel, élaboration, fractionnement, élasticité, perméabilité

Film elaboration by drying process and study of their functional properties from natural latex of *Hevea brasiliensis*

This work concerns a study on the film elaboration process from natural rubber latex and its fractions obtained by centrifugation: the main fraction is the cream latex and is industrially used whereas the skim latex, the minor fraction, is often regarded as a waste, eventually used in the form of dry rubber. The characterization of the various fractions (non rubber and rubber phases) was carried out on the one hand in term of chemical composition, and on the other hand in term of particle size distribution by the use of dynamic light scattering. The drying step during the film elaboration process was studied in a dryer under controlled operating conditions (temperature, relative humidity and air flow rate); and showed that the fraction had very little influence on the drying kinetics. In addition, a modeling of the coupled mass and heat transfers was realized to propose a mechanism of elaboration. The mass transfer limitation was shown located in the gas phase during the main part of the drying and the evaporation flux was related to the residual water content of the film. At the end of the process, the formation of a dense film abruptly reduced the rate of evaporation. The surface of the elaborated films was analyzed by using AFM to determine physical characteristics, and by XPS analysis to draw the chemical composition. Functional properties of the end-products (permeability and elasticity) were also determined. All results have clearly shown that both fractions of natural rubber latex had very similar ability to form a film, and very close functional properties, which makes possible to consider skim latex as a by-product useful in the making of thin films, like the cream latex.

Key words : drying, film, natural latex, elaboration, fraction, elasticity, permeability